



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO MEDIANTE CRISTALIZACIÓN REACTIVA

JUAN CARLOS OJEDA TORO

Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
MMXIV

PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO MEDIANTE CRISTALIZACIÓN REACTIVA

JUAN CARLOS OJEDA TORO

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:
Ing. Químico, M. Sc., Ph. D., MIGUEL ÁNGEL GÓMEZ GARCÍA
Profesor Titular



Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación
y Materiales Avanzados - PRISMA
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
MMXIV

*Ahora tus sueños son mis sueños. En memoria del
mejor amigo.*

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Victoria Toro y Segundo Ojeda por su amor y apoyo incondicional, siempre en todo lugar y momento, gracias por inculcarme principios y valores que día a día han ayudado a mi formación personal. A mis hermanos Sandra, Oscar y Germán personas muy importantes, gracias por compartir sus vidas conmigo. Al igual que Dante en la Divina Comedia, a la musa de mi inspiración, mi amada Beatriz, gracias por tus múltiples consejos. A mi tío Lauro por enseñar y motivar mi amor por el conocimiento.

Agradezco especialmente a los profesores Miguel Ángel Gómez García e Izabela Dobrosz-Gómez, por su acompañamiento y guía durante todo este proceso, gracias por compartir sus conocimientos y experiencias, gracias por las oportunidades y estar pendientes de mí, y sobre todo gracias por brindarme su amistad y confianza. Solo quiero expresarles mi gran admiración y respeto.

A las personas que ya no están conmigo, pero que su legado aún vive en mi mente, a mi abuela Evangelina Daza y a mi mejor amigo Campo Elías Delgado Fernández. Muchas gracias.

A mis amigos, colegas y compañeros Andrés Felipe Guerra y Julián Andrés Ortiz por las múltiples discusiones e intercambio de ideas, gracias por compartir sus convicciones y su amistad conmigo. Muchas gracias Andrés y Alan por su acompañamiento en las largas jornadas de laboratorio, fueron días amenos. Gracias a Harold por las discusiones de termodinámica tan entretenidas.

Gracias a Colciencias y a la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Nacional de Colombia (Sede Manizales), por el apoyo económico para el desarrollo de este proyecto, mediante el Programa de Jóvenes Investigadores e Innovadores 2012 (Convenio Especial de Cooperación No. 0729 de 2012).

Y gracias a usted señor lector por dedicar parte de su tiempo en revisar mi tesis, la cual espero que sea de su agrado. Si usted tiene alguna duda, comentario o quisiera discutir sobre tópicos relacionales con este trabajo o con la Ingeniería Química, puede contactarme y con gusto nos tomaremos un café y hablaremos del tema.

Muchas gracias a todos ustedes.

Producción de Sulfato de Sodio Mediante Cristalización Reactiva

Resumen

La producción de sulfato de sodio involucra la reacción en fase líquida entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico. El objetivo de esta Tesis de Maestría en Ingeniería Química es diseñar un nuevo proceso para la producción de sulfato de sodio el cual se caracterice con bajos consumos energéticos, bajos costos de operación y bajos impactos ambientales. El proceso intensificado desarrollado incluye la producción simultánea de sulfato de sodio y ácido clorhídrico mediante cristalización reactiva. Para tal fin se utilizó un agente antisolvente que modifica la solubilidad de los reactantes haciendo que, sinérgicamente, las operaciones de reacción y separación se lleven a cabo en una sola etapa. El diseño implica el modelamiento de los equilibrios de fases involucrados en el proceso reactivo así como la determinación de la cinética de la reacción. Finalmente, la evaluación económica del proceso vislumbra su viabilidad económica.

Palabras clave: Cristalización reactiva, sulfato de sodio, solubilidad, cinética, salificación.

Sodium Sulphate Production By Reactive Crystallization Processs

Abstract

The sodium sulfate production process involves the reaction between sodium chloride and sulfuric acid in liquid phase. The objective of this M. Sc. Thesis in chemical engineering is to design a novel process for sodium sulfate production characterized by low energy consumption, low operating costs and low environmental impact. The intensified process includes the simultaneous production of sodium sulfate and hydrochloric acid by reactive crystallization. For this purpose, an antisolvent agent, that modifies the solubility of the reactants, is used. Thus, reaction and separation operations are carried out synergistically in a single step. Process design includes simulating the phase equilibria involved in the reactive process as well as determining the kinetics of the reaction. Finally, the economic evaluation of the designed process evaluate its economic feasibility.

Key words: Reactive crystallization, sodium sulphate, solubility, kinetic, salting-out.

Contenido

	PÁG.
NOMENCLATURA	XVI
1. GENERALIDADES Y ENFOQUE DE LA TESIS	1
Resumen	2
1.1 Introducción	3
1.2 Generalidades.....	3
1.3 Producción de sulfato de sodio.....	4
1.4 Principios para la síntesis de un proceso de cristalización reactiva	8
1.5 Objetivos, alcances y contenido de esta tesis	10
2. TERMODINÁMICA DE LOS ELECTROLITOS.....	11
Resumen	12
2.1 Introducción	13
2.2 Conceptos Básicos	13
2.3 Modelos Termodinámicos con Electrolitos.....	17
2.4 Equilibrio Sólido-Líquido (ESL) para Sistemas con Electrolitos	25
2.5 Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) en sistemas con electrolitos volátiles.....	31
2.6 Resultados.....	36
2.7 Conclusiones.....	48
3. CINÉTICA DE LA REACCION PARA LA PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO.....	49
Resumen	50
3.1 Introducción	51
3.2 Cinética de la Reacción	51
3.3 Metodología Experimental.....	57

3.4	Análisis y Resultados.....	60
3.5	Conclusiones.....	70
4.	SÍNTESIS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO MEDIANTE CRISTALIZACIÓN REACTIVA.....	71
	Resumen	72
4.1	Introducción	73
4.2	Síntesis de la cristalización reactiva.....	73
4.3	Proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva	90
4.4	Análisis económico	92
4.5	Conclusiones.....	96
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	97
6.	APÉNDICES.....	99
6.1	Apéndice I: Termogramas de las reacciones	99
6.2	Apéndice II: Ajuste de los parámetros cinéticos	111
6.3	Apéndice III: Distribución normal para la selección de datos	117
6.4	Apéndice IV: Algoritmo de Thomas para la solución de matrices tridiagonales...	119
7.	REFERENCIAS.....	121

Lista de figuras

	PÁG.
Figura 1.1 Horno-reactor proceso Mannheim (adaptado de Koskinen, 2000)	5
Figura 1.2 Columna-reactor proceso hargreaves (adaptado de Rigby <i>et al.</i> , 2002)	6
Figura 1.3 Diagrama de flujo para el desarrollo de procesos con cristalización reactiva (adaptado de Sundmacher <i>et al.</i> , 2005)	8
Figura 2.1 Representación esquemática del equilibrio líquido-vapor en un sistema acuoso con un electrolito volátil (adaptado de Prausnitz <i>et al.</i> , 1999)	32
Figura 2.2 Solubilidad de NaCl en solución acuosa en función de la temperatura	36
Figura 2.3 Solubilidad de Na ₂ SO ₄ en solución acuosa en función de la temperatura	37
Figura 2.4 Solubilidad de las sales NaCl y Na ₂ SO ₄ en solución acuosa a T=25°C	38
Figura 2.5 Solubilidad de NaCl en mezcla agua-metanol en función de la fracción másica de metanol libre de sal a diferentes temperaturas (a) 25°C y (b) 50°C	39
Figura 2.6 Solubilidad de NaCl en mezcla agua-etanol en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes temperaturas (a) 25°C, (b) 50°C y (c) 75°C	39
Figura 2.7 Montaje experimental para medir solubilidad de las sales (adaptado de Pinho & Macedo, 2002)	40
Figura 2.8 Solubilidad de Na ₂ SO ₄ en mezcla agua-etanol en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes temperaturas (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 36°C y (e) 45°C. Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se indican por la siglas JCOT (Juan Carlos Ojeda Toro)	42
Figura 2.9 Solubilidad de Na ₂ SO ₄ en mezcla agua-etanol y en presencia de ácido clorhídrico en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes concentraciones de ácido a 25°C (a) 0.2 m, (b) 0.4 m, (c) 0.6 m, (d) 0.8 m y (e) 1.0 m	44
Figura 2.10 Solubilidad de Na ₂ SO ₄ en mezcla agua-etanol y en presencia de ácido clorhídrico en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes concentraciones de ácido a 35°C (a) 0.2 m, (b) 0.4 m, (c) 0.6 m, (d) 0.8 m y (e) 1.0 m	45
Figura 2.11 Diagrama ternario de las curvas de residuo para una destilación simple del sistema HCl-EtOH-H ₂ O (UNIQUAC ext.)	47
Figura 3.1 Esquema del montaje experimental para la implementación del método termométrico (adaptado de López, 2011)	57
Figura 3.2 Solubilidad de NaCl, experimental (Pinho <i>et al.</i> , 1996) y calculada (UNIQUAC ext.) en la mezcla de solventes (agua-etanol) a T=298.15 K	59
Figura 3.3 Muestra de los termogramas experimentales para los Casos A, B y C de la Tabla 3.1. Prueba 1: o, Prueba 2: o, Prueba 3: o.	60
Figura 3.4 Rendimiento de sulfato de sodio	62
Figura 3.5 Difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos en las pruebas reactivas planeadas para el estudio cinético. (a) Caso A, (b) Caso B y (c) Caso C. Los símbolos corresponden al patrón de difracción del Na ₂ SO ₄ (archivo JCPDS: 36-0397)	63

Figura 3.6 Diagrama de fase RH/T de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ con (a) equilibrio de deliquesencia-cristalización de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) equilibrio de hidratación-deshidratación, y (c) equilibrio de deliquesencia-cristalización de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ con brazo metaestable (línea punteada) y RH y temperatura inducidos por el mecanismo de reacción (flechas) (adaptado de Linnow <i>et al.</i> , 2006)	64
Figura 3.7 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con la función spline de MatLab®). Se señalan temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura	65
Figura 3.8 Ajuste lineal para la determinación del coeficiente cinético del NaCl (Izquierda) y del H_2SO_4 (Derecha)	66
Figura 3.9 Simulación del reactor batch (ley de velocidad calculada) y datos experimentales	69
Figura 3.10 Gráfica de paridad entre la velocidad de reacción calculada (con la ley ajustada) y velocidad de reacción experimental.	70
Figura 4.1 Conversión y perfiles de concentración en el reactor PFR isotérmico	75
Figura 4.2 Diagramas de fases sólido-líquido del sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$. Círculos: datos experimentales de Seidell (1919), cuadrados: datos experimentales de esta tesis, triángulo: perfil del reactor.	76
Figura 4.3 Centrífuga de canasta cónica (adaptado de Svarovsky, 2000)	77
Figura 4.4 Diagrama esquemático de una etapa en equilibrio de una columna de destilación (adaptado de Seader <i>et al.</i> , 2011)	79
Figura 4.5 Diagrama general de una columna de destilación (adaptado de Seader <i>et al.</i> , 2011)	80
Figura 4.6 Algoritmo punto de burbuja de Wang & Henke (adaptado de Seader <i>et al.</i> , 2011)	83
Figura 4.7 Diagrama esquemático de una columna de destilación para el sistema $\text{H}_2\text{O-EtOH-HCl}$ (adaptado de Seader <i>et al.</i> , 2011)	87
Figura 4.8 Perfiles dentro de la columna de destilación para el sistema $\text{H}_2\text{O-EtOH-HCl}$	88
Figura 4.9 Diagrama final de la columna de destilación para el sistema $\text{H}_2\text{O-EtOH-HCl}$	89
Figura 4.10 Diagrama del proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva	91
Figura 4.11 Precio interno FOB en Colombia por año (Scavage, 2014)	92
Figura 4.12 Precio interno CIF en Colombia por año (Scavage, 2014)	93

Lista de tablas

	PÁG.
Tabla 2.1 Parámetros u_{ij}^0 ajustados del ESL ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$).....	43
Tabla 2.2 Parámetros u_{ij}^T ajustados del ESL ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$).....	43
Tabla 2.3 Parámetros u_{ij}^0 ajustados del ELV $\text{HCl-EtOH-H}_2\text{O}$ (Ibarra, 2011).....	46
Tabla 2.4 Parámetros u_{ij}^T ajustados del ELV $\text{HCl-EtOH-H}_2\text{O}$ (Ibarra, 2011).....	46
Tabla 2.5 Parámetros r_i y q_i ajustados del ELV $\text{HCl-EtOH-H}_2\text{O}$ (Ibarra, 2011).....	47
Tabla 2.6 Parámetros de la constante de Henry para ELV $\text{HCl-EtOH-H}_2\text{O}$ (Ibarra, 2011).....	47
Tabla 3.1 Matriz de esquema experimental; $A=\text{NaCl}$ y $B=\text{H}_2\text{SO}_4$	58
Tabla 3.2 Preparación de soluciones; $A=\text{NaCl}$ y $B=\text{H}_2\text{SO}_4$	58
Tabla 3.3 Resumen Caso A.....	61
Tabla 3.4 Resumen Caso B.....	61
Tabla 3.5 Resumen Caso C.....	61
Tabla 3.6 Ajuste lineal y coeficiente cinético del cloruro de sodio	67
Tabla 3.7 Ajuste lineal y coeficiente cinético del ácido sulfúrico	67
Tabla 3.8 Parámetros cinéticos de la ley de velocidad	68
Tabla 4.1 Resumen diseño de la columna de destilación para el sistema $\text{H}_2\text{O-EtOH-HCl}$	87
Tabla 4.2 Precios de las sustancias en el mercado interno colombiano.....	93
Tabla 4.3 Costo de la planta y costo de capital total para el proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva.	94
Tabla 4.4 Costos de materias primas y servicios	95
Tabla 4.5 Ventas totales y ganancias brutas	96

Nomenclatura

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidades SI
A, b	Parámetros de Debye-Hückel	$\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$
a_{ik} b_{ik} c_{ik}	Parámetros de interacción LIQUAC	
a	Actividad de la especie	
A_0	Factor de frecuencia	$\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
A_c	Área transversal del reactor	m^2
C_i	Concentración de i	mol L^{-1}
C_p	Capacidad calorífica molar	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Densidad molar	kmol m^{-3}
D	Constante dieléctrica	
D_c	Diámetro de la columna	m
E	Energía de activación	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
f	Fugacidad	bar
F	Flujo molar	kmol h^{-1}
F_T	Flujo molar total	mol s^{-1}
G	Energía libre de Gibbs molar	J mol^{-1}
\bar{G}	Energía libre de Gibbs molar parcial	J mol^{-1}
h H	Entalpía molar	J mol^{-1}
H	Constante de Henry	
h_1, h_2, h_3, h_4	Parámetros de la constante de Henry	
I	Fuerza iónica	mol kg^{-1}
k	Constante de velocidad	$\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_{c1} k_{c2}	Constantes cinéticas	$\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	Constante de disociación	
$K_{i,j}$	Relación de equilibrio	
L	Flujo molar de líquido	kmol h^{-1}
M	Masa molecular	kg mol^{-1}

Símbolo	Término	Unidades SI
M	Masa	g
m	Molalidad	mol kg ⁻¹
m _±	Molalidad media	mol kg ⁻¹
M _{v+} X _{v-}	Electrolito molecular	
n N	Número de moles	mol
OBJ	Función objetivo	
P	Presión	bar
q	Parámetro de área superficial UNIQUAC	
Q	Calor	kJ h ⁻¹
r	Parámetro de volumen UNIQUAC	
r _A	Velocidad de reacción de A	mol L ⁻¹ s ⁻¹
R	Constante de gas ideal	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S	Solubilidad	mol kg ⁻¹
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
u _{kl} ⁰ u _{kl} ^T	Parámetros de interacción UNIQUAC ext.	
U	Coefficiente global de transferencia de calor	W m ⁻² K
V	Flujo molar de vapor	kmol h ⁻¹
V _R	Volumen de reactor	L
\underline{V}	Volumen molar	m ³ mol ⁻¹
v	Suma de los coeficientes de disociación	
v _i	Coefficiente estequiométrico	
w	Factor de peso	
x	Fracción molar en el líquido	
y	Fracción molar en el vapor	
z	Longitud del reactor	m
z _i	Carga de los iones	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidades SI
α β	Ordenes de reacción	
φ	Fracción volumétrica	
γ	Coeficiente de actividad	
γ_{\pm}	Coeficiente de actividad medio	
μ	Potencial químico	J mol^{-1}
υ	Flujo volumétrico	L s^{-1}
ω	Relación de coeficientes de actividad a dilución infinita del ion en la mezcla	
ξ	Tiempo adimensional	

Subíndices

Subíndice	Término
a	Anión
c	Catión
f	De formación
i	Componente i
j	Componente j
max	Máximo
r	De referencia
rxn	Reacción
s	Sal
sln	Solución
sol	Solvente
w	Agua
aq	Acuoso
org	Orgánico
mix	Mezcla

Superíndices

Superíndice	Término
∇	Base molal
*	Convención asimétrica
C	Combinatorial
cal	Calculado
exp	Experimental
R	Residual
LR	Largo alcance
MR	Mediano alcance
SR	Corto alcance
sat	Saturación
∞	Dilución infinita
0	Estado de referencia
'	Libre de sal
L	En la fase líquida
V	En la fase vapor

Abreviaturas

Abreviatura	Término
DH	Debye-Hückel
ELV	Equilibrio líquido-vapor
ESL	Equilibrio sólido-líquido

1. GENERALIDADES Y ENFOQUE DE LA TESIS

Contenido

	PÁG.
1. GENERALIDADES Y ENFOQUE DE LA TESIS	1
Resumen	2
1.1 Introducción	3
1.2 Generalidades.....	3
1.2.1 Sulfato de sodio	3
1.2.2 Ácido clorhídrico.....	4
1.3 Producción de sulfato de sodio.....	4
1.3.1 Extracción minera	4
1.3.2 Proceso Mannheim.....	5
1.3.3 Proceso Hargreaves	6
1.3.4 Proceso de neutralización.....	7
1.3.5 Sulfato de sodio como subproducto de la industria química.....	7
1.3.6 Producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva	8
1.4 Principios para la síntesis de un proceso de cristalización reactiva	8
1.5 Objetivos, alcances y contenido de esta tesis	10

Resumen

En este capítulo se presentan algunas generalidades de los productos, en las que se incluyen sus aplicaciones y su mercado en Colombia. Se enumeran y describen algunos de los procesos de producción de sulfato de sodio convencionales y el proceso de cristalización reactiva a utilizar. También se muestra y analiza las etapas de diseño de un proceso de cristalización reactiva. Finalmente se presentan los objetivos, alcances y contenido de esta tesis.

1.1 Introducción

La inclusión de nuevas técnicas y tecnologías en la ingeniería química han aportado notoriamente al desarrollo de la industria de procesos. Algunos ejemplos relevantes incluyen los reactores de membrana (sinérgicamente la reacción y la separación se llevan a cabo en una sola etapa, mejorando la eficiencia del proceso) (Fontalvo y Gómez, 2010), el diseño de redes de intercambio de calor (reducción dramática del gasto energético mediante una configuración apropiada de las corrientes de servicio y la adición de intercambiadores de calor)(Smith, 2005), separación de fases mediante la adición de un solvente (alteración de los equilibrios de fases por la introducción de un agente solvente o antisolvente que facilita la extracción de un producto) (Wibowo y Ng, 2000; Tóth *et al.*, 2005; Mostafa *et al.*, 2008), procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes (mineralización completa de los agentes contaminantes por medio de procesos de oxidación fotoquímicos y no fotoquímicos)(Domènech *et al.*, 2001), entre otros.

Para el desarrollo de este proyecto se hace especial énfasis en la técnica de la adición de un agente antisolvente, mejor conocida como *salting-out* o precipitación con antisolvente; una operación simple, ampliamente usada en la industria farmacéutica, que presenta altos rendimientos, pureza de los productos y rapidez de reacción (Tóth *et al.*, 2005). A través de esta técnica se pretende diseñar un nuevo proceso para la producción de sulfato de sodio, mediante la reacción en fase acuosa entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico (reacción electrolítica). Proceso que avizora tener un bajo consumo energético a la vez que mitiga los impactos negativos al medio ambiente.

1.2 Generalidades

1.2.1 Sulfato de sodio

El sulfato de sodio es una sal cristalina incolora, conocida como sal sódica de ácido sulfúrico o en su forma natural como tenardita (Na_2SO_4), altamente soluble en agua e insoluble en solventes orgánicos. El sulfato de sodio tiene una gran variedad de aplicaciones en la industria química. Se utiliza como sustrato en muchas formulaciones de detergentes, actúa como normalizador en el teñido de textiles, es una de las materias primas principales en el proceso de Kraft o despulpado del papel, es usado en la fabricación del vidrio, se utiliza como agente secante debido a su propiedad higroscópica y como materia prima para la obtención de otros químicos (sulfuro de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de potasio, etc.)(Garrett, 2001).

En Colombia, las importaciones de sulfato de sodio en el año 2012 superaron las ca. 111.000 toneladas, provenientes principalmente de China, Estados Unidos, España, Rusia, Islas Vírgenes Británicas, Alemania, México, Francia y Brasil. Estas alcanzaron los USD 10'990.000 (Scavage, 2014). Por su parte, la exportación de sulfato de sodio en el año 2012 fue de

aproximadamente 14 toneladas, con destino a Venezuela y Argentina, las cuales ascendieron aproximadamente a USD 7.800 (Scavage, 2014). De acuerdo con estas cifras se puede afirmar que, debido al desbalance entre importaciones y exportaciones, Colombia tiene un nicho de mercado interesante para la producción y venta de sulfato de sodio.

1.2.2 Ácido clorhídrico

El ácido clorhídrico es una disolución acuosa del gas cloruro de hidrógeno, altamente corrosivo y tóxico, conocido como ácido muriático en bajas concentraciones. El ácido clorhídrico se utiliza en la producción de cloruros, para refinar minerales en la producción de estaño y tantalio, para el decapado y limpieza de productos metálicos en galvanoplastia, para la neutralización de sistemas básicos, como reactivo de laboratorio, como catalizador y solvente en síntesis orgánica, en la manufactura de fertilizantes y colorantes, para la hidrólisis de almidón y proteínas en la industria de alimentos, en las industrias de la fotografía, textiles y caucho (Epa, 2014).

En Colombia, las importaciones de ácido clorhídrico en el año 2012 superaron las 19 toneladas, provenientes principalmente de Alemania, México, Chile, Francia, España, Estados Unidos y Perú. Estas alcanzaron los USD 98.900 (www.scavage.com). Por su parte, la exportación de ácido clorhídrico en el año 2012 fue de 5.200 toneladas, aproximadamente, con destino a Costa Rica, Puerto Rico, Honduras, República Dominicana, Ecuador, Guatemala, Haití, Panamá, El Salvador y Trinidad y Tobago. Estas ascendieron aproximadamente a USD 1'465.000 (Scavage, 2014). De acuerdo con estas cifras se puede inferir que el mercado de ácido clorhídrico en Colombia es muy competitivo.

1.3 Producción de sulfato de sodio

1.3.1 Extracción minera

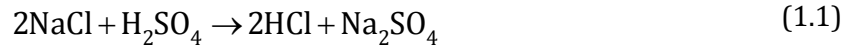
Después del cloruro de sodio, el sulfato de sodio es la forma natural más común de las sales de sodio. Sus formas minerales más comunes (tenardita, Na_2SO_4 ; mirabilita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; glauberita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; astracanita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; burcaita, $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) pueden ser encontradas en depósitos masivos de sales solubles, como uno de los componentes principales en la mayoría de los lagos salinos y playas del mundo, en depósitos minerales salinos y suelos alcalinos. La fuente principal del sulfato de sodio es el lixiviado de yeso natural (Garrett, 2001).

En la industria mundial de químicos, la mayor parte del sulfato de sodio es obtenido por la extracción minera de materiales ricos en sodio y sulfato como las sales naturales anteriormente mencionadas (Garrett, 2001). Los materiales son extraídos por remoción directa o por disolución en caliente y posterior extracción mecánica. Después de un pretratamiento, las fuentes de sodio se purifican con ayuda de separaciones por gravedad, lavados continuos, evaporaciones y disoluciones-cristalizaciones (López, 2011; Garrett, 2001). En algunos casos,

para la extracción de estas sales minerales se necesitan solventes agresivos, los cuales son dañinos para el medio ambiente (Garrett, 2001).

1.3.2 Proceso Mannheim

El proceso de *Mannheim* involucra la reacción directa entre cloruro de sodio y ácido sulfúrico como se muestra en la ecuación (1.1).



Esta reacción se lleva a cabo en un horno rotatorio de diseño específico (Figura 1.1) a una temperatura de 840°C. En este proceso, el producto principal es el ácido clorhídrico (lo anterior debido a su facilidad de obtención por este método). El cloruro de hidrógeno gaseoso se enfría y absorbe en agua hasta formar una solución de ácido al 32% másico. La torta o subproducto tiene un elevado porcentaje de sulfato de sodio (97-99.7%) y trazas de ácido sulfúrico (Kent y Riegel, 2007; Ullmann's Encyclopedia).

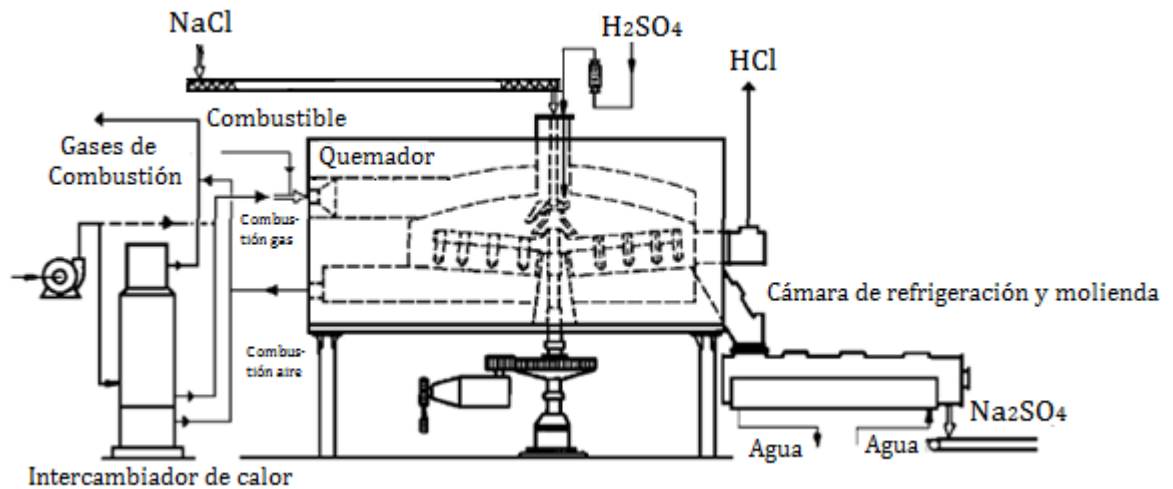


Figura 1.1 Horno-reactor proceso Mannheim (adaptado de Koskinen, 2000)

Según la enciclopedia de Ullmann, en un horno de 6 m de diámetro se pueden producir simultáneamente 25 ton/día de sulfato de sodio (97-99.7% másico) y 37.5 ton/día de ácido clorhídrico (31% másico) por la adición de ácido sulfúrico (93-96%) a cloruro de sodio. Además, por cada tonelada de sulfato se requiere 3.6×10^6 kJ, 1.4 m³ de agua de proceso y 26 m³ de agua de enfriamiento.

1.3.3 Proceso Hargreaves

El proceso de *Hargreaves*, utiliza como reactivos cloruro de sodio, dióxido de azufre, oxígeno y agua. Una mezcla de dióxido de azufre y aire (en presencia de agua) se hace pasar sobre briquetas (colocadas en forma de columna) de cloruro de sodio a muy altas temperaturas, produciendo sulfato de sodio y cloruro de hidrógeno (Kent y Riegel, 2007; Lenntech, 2014). Las etapas se calientan por fuera de la columna. En la Figura 1.2 se muestra el esquema del proceso *Hargreaves* y en la ecuación (1.2) la reacción que se presenta.

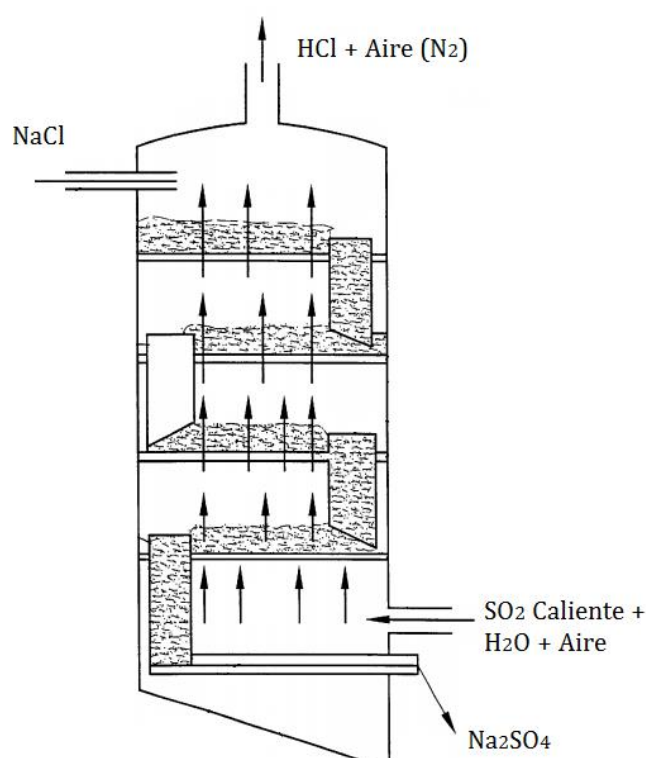
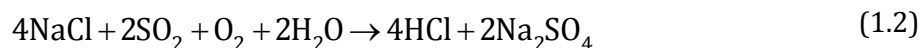
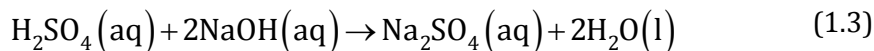


Figura 1.2 Columna-reactor proceso hargreaves (adaptado de Rigby *et al.*, 2002)

Para evitar reacciones secundarias entre el cloruro de hidrógeno y el oxígeno (para la formación de cloro) se utiliza un leve exceso de dióxido de azufre y vapor de agua. El sulfato de sodio se extrae por el fondo de la columna. Mientras que el cloruro de hidrógeno sale en forma gaseosa por la cima de columna (mezclado con nitrógeno). Como la reacción es lenta (descomposición) los gases deben mantenerse en contacto con la sal por un periodo de tiempo considerable. Para 40 toneladas de material se requieren de 15 a 20 días en acción continua para garantizar conversión completa (Lenntech, 2014).

1.3.4 Proceso de neutralización

Un método regularmente aplicado en la preparación de sulfato de sodio a escala de laboratorio, consiste en hacer reaccionar ácido sulfúrico acuoso con hidróxido de sodio acuoso para formar sulfato de sodio acuoso y agua (ecuación (1.3)).

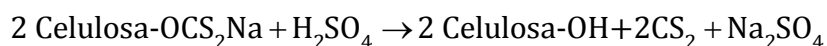


El principal problema, común a todos los métodos industriales anteriormente descritos, es el elevado consumo energético involucrado en las operaciones de reacción y separación. Adicionalmente, como en el proceso de *Hargreaves*, la velocidad de producción de sulfato de sodio es lenta y en la extracción minera se usan solventes agresivos con el medio ambiente (en algunos casos).

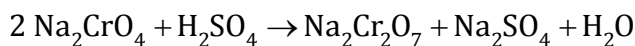
1.3.5 Sulfato de sodio como subproducto de la industria química

Soluciones de sulfato de sodio se producen en numerosas reacciones, compuestas por sodio y ácido sulfúrico o sodio, dióxido de azufre y oxígeno. El sulfato de sodio se obtiene a partir de estas por cristalización y calcinación. Las cantidades de sulfato de sodio producido (como subproducto) a partir de diversas fuentes dependen en gran medida del estado del mercado de los productos principales y el estado de la tecnología. Entre algunos de los ejemplos se tiene:

Baños de fibra viscosa:



Producción de dicromato de sodio:



Producción de ácido ascórbico, en una etapa intermedia del proceso Reichstein-Grussner (Ullmann's Encyclopedia). Entre otros.

Estos procesos no tienen gran relevancia en el desarrollo de este proyecto debido a que uno de los propósitos principales es determinar la viabilidad (económica y técnica) que tiene la producción de sulfato de sodio como producto principal aplicando la técnica de cristalización reactiva y a partir de la reacción en fase líquida entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico.

1.3.6 Producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva

Recientemente, se han estado desarrollando nuevas tecnologías e implementando algunas modificaciones en los métodos convencionales para optimizar su desempeño mediante la filosofía de la Intensificación de Procesos. Esta permite reducir los consumos energéticos, aprovechar de mejor manera los recursos no renovables, que cada vez son más escasos, y además mitigar el impacto ambiental (Fontalvo y Gómez, 2010). En este proyecto, se hace referencia al proceso de cristalización reactiva. Este involucra el uso de un agente antisolvente que permite modificar la solubilidad de la sal o producto deseado, ocasionando que este precipite y sea mucho más fácil de separar de la solución reactiva (fenómeno *salting-out*). En consecuencia, se disminuye el consumo energético, el tamaño y número de los equipos y los costos de operación y de servicio. A nivel micro, el antisolvente altera la polaridad de la solución, reduce las interacciones ion-dipolo e incrementa los puentes de hidrógeno. Estas alteraciones modifican el punto de saturación iónica con el cual se lleva a cabo la precipitación del producto (sulfato de sodio).

1.4 Principios para la síntesis de un proceso de cristalización reactiva

Para obtener la síntesis de un proceso de cristalización reactiva es necesario tener en cuenta las etapas que se muestran la Figura 1.3.

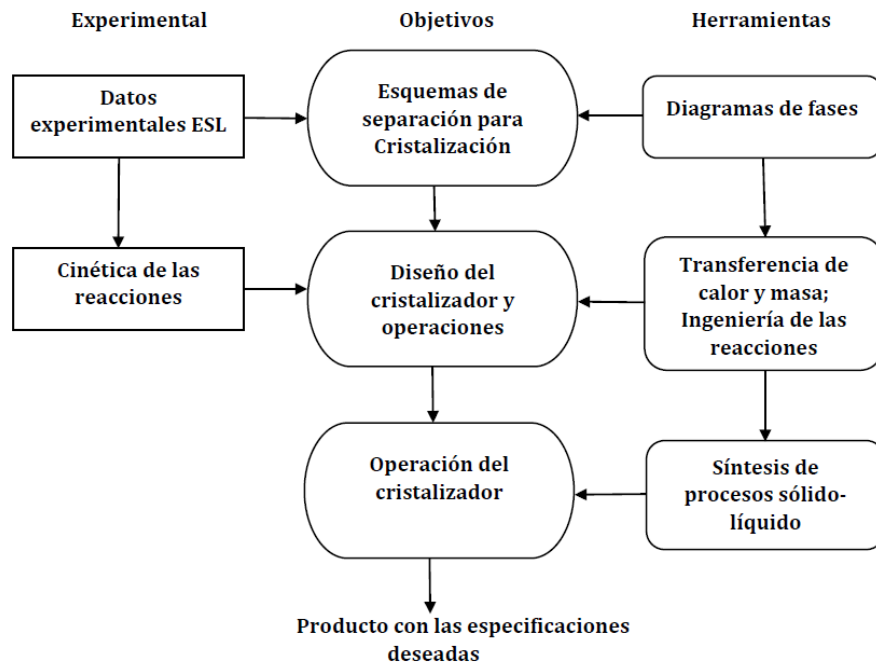


Figura 1.3 Diagrama de flujo para el desarrollo de procesos con cristalización reactiva (adaptado de Sundmacher *et al.*, 2005)

En la columna central se muestran los objetivos que se deben alcanzar para obtener el diseño de un proceso de cristalización reactiva. La columna de la parte izquierda muestra los datos requeridos (experimentales) correspondientes a cada objetivo. Y finalmente en la columna derecha se muestran las técnicas, diseño de procesos y ciencias básicas necesarias para cumplir con cada uno de ellos. Por ejemplo, para el primer objetivo denominado esquemas de reacción para la cristalización, es necesario tener información acerca de los equilibrios sólido-líquido (ESL) de los componentes involucrados en el sistema. Estos permiten determinar los parámetros de interacción entre las especies, en caso de no tenerlos. De lo contrario, se utilizan para corroborar la bondad del ajuste de los mismos. Por otra parte, los diagramas de fases son las herramientas que permiten determinar las condiciones en las cuales se presenta un equilibrio sólido-líquido (saturación de la solución con cierta sal).

Para el diseño del cristalizador es necesario disponer de las leyes de velocidad o cinética de las reacciones involucradas o en su defecto de datos experimentales para su cálculo, mediante estas se puede determinar el grado de conversión de los reactivos a productos y su selectividad. Para cumplir con este objetivo se cuenta con herramientas como los procesos de transferencia de calor y masa, con los cuales se definen las condiciones de operación del reactor. En la cristalización es primordial definir si el cambio de fase líquido-sólido se lleva a cabo con el aumento o reducción de la temperatura, y si es apropiado adicionar un agente antisolvente que ayude a la separación de estas fases. Además se pueden plantear y resolver los balances de materia y energía, proporcionando información acerca del dimensionamiento y eficiencia del reactor y/o cristalizador.

Para desarrollar el último objetivo es de vital importancia haber obtenido los anteriores, ya que todos se acoplan en la operación final del cristalizador. Para la síntesis del proceso sólido-líquido comúnmente se cuenta con una unidad de filtrado la cual separa el producto deseado (sal) de la solución reactiva y posteriormente existen unidades que ayudan a la recuperación de los solventes o de los agentes antisolventes.

La principal limitación de la extrapolación de este procedimiento al caso de estudio (producción de sulfato de sodio) es la complejidad de los modelos termodinámicos de las sales y en este caso de los ácidos en solución (electrolitos), para la determinación de los equilibrios de fases. Además, de la necesidad de disponer de una cantidad de datos experimentales considerable. Sin embargo, en el Capítulo 2 de este trabajo se describen detalladamente los modelos termodinámicos más utilizados y versátiles en sistemas con electrolitos y se presentan diagramas de fases significativos para el desarrollo del proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva. Además, se utilizaron datos experimentales reportados en la literatura y datos experimentales encontrados en laboratorio.

1.5 Objetivos, alcances y contenido de esta tesis

El objetivo principal de esta tesis de Maestría en Ingeniería Química es obtener el diseño de un nuevo proceso para la producción de sulfato de sodio, mediante cristalización reactiva empleando la filosofía de Intensificación de Procesos, y simultáneamente ácido clorhídrico, como subproducto de alto valor agregado. Este documento contiene cuatro capítulos: En el segundo capítulo se describen en detalle los modelos termodinámicos a utilizar (UNIQUAC ext. y LIQUAC) y se presentan los diagramas de fases más relevantes para el desarrollo del diseño de este proceso. En el tercer capítulo se estudia la cinética de la reacción y se desarrolla una metodología experimental para la determinación de la ley de velocidad. En el cuarto capítulo, con base a los resultados obtenidos previamente, se diseña el proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva (reacción-separación) y se evalúa su potencial. Por último se presenta una sección de conclusiones y perspectivas donde se resume los aspectos más significativos de este trabajo y se presenta algunas proyecciones.

2. TERMODINÁMICA DE LOS ELECTROLITOS

Contenido

	PÁG.
2. TERMODINÁMICA DE LOS ELECTROLITOS.....	11
Resumen	12
2.1 Introducción	13
2.2 Conceptos Básicos	13
2.2.1 Potencial Químico.....	14
2.2.2 Coeficiente de Actividad Iónico Medio.....	15
2.3 Modelos Termodinámicos con Electrolitos.....	17
2.3.1 Modelo LIQUAC.....	17
2.3.2 Modelo UNIQUAC extendido	22
2.4 Equilibrio Sólido-Líquido (ESL) para Sistemas con Electrolitos	25
2.4.1 ESL en Sistemas Acuosos.....	25
2.4.2 ESL en Mezclas de Solventes	29
2.5 Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) en sistemas con electrolitos volátiles	31
2.5.1 Formulación matemática del ELV con electrolitos volátiles.....	31
2.5.2 Modelo matemático del mapa de curvas de residuo para destilación	34
2.6 Resultados.....	36
2.7 Conclusiones.....	48

Resumen

En este capítulo se describen detalladamente los modelos termodinámicos de electrolitos y se presenta la formulación de los equilibrios de fases sólido-líquido para sistemas acuosos y con mezcla de solventes. También se desarrollan los equilibrios de fases sólido-líquido de algunos sistemas que involucran las especies electrolíticas de interés. Además, se estudia el cambio de solubilidad de las sales del sistema reactivo con la inclusión de un agente antisolvente (alcoholes). De igual manera, se realiza un ajuste de los parámetros de interacción con el modelo UNIQUAC ext. para el sistema final de electrolitos (después de la reacción) y se analiza la bondad del ajuste. Finalmente, se presenta la formulación y evaluación del equilibrio líquido-vapor con presencia de un electrolito volátil, para la separación del subproducto y de los solventes involucrados (incluido el antisolvente).

2.1 Introducción

Para desarrollar el equilibrio de fases de sistemas con electrolitos se deben hacer considerables modificaciones a los modelos de coeficientes de actividad convencionales (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.) (Prausnitz *et al.* 1999). En la literatura todavía no se encuentran disponibles modelos universales que describan el comportamiento termodinámico de estos sistemas debido a su alta complejidad. En este capítulo se analizan algunos de los modelos más utilizados en la actualidad, LIQUAC (Li *et al.*, 1994) y UNIQUAC extendido (Thomsen *et al.*, 1996), y que representan bien los datos experimentales del caso bajo estudio. Ambos métodos se basan en la contribución de interacciones entre las especies presentes en solución y la teoría de Debye-Hückel.

Específicamente, para el diseño del proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva, es de vital importancia conocer los equilibrios de fases sólido-líquido (solubilidades) de la materia prima (NaCl) y el producto (Na₂SO₄) en mezclas de solventes y su variación con respecto a las composiciones y la temperatura. De hecho, el avance y rendimiento de la reacción y la separación del producto final dependen de sus valores: *v.g.*, la solubilidad del NaCl debe ser alta, para que ocurra rápidamente la disociación en iones y se lleve a cabo la reacción, mientras que la solubilidad del Na₂SO₄ debe ser baja, para lograr fácilmente su separación (precipitación).

Por otro lado, para determinar el equilibrio sólido-líquido (ESL) de una sal (solubilidad) en un solvente o en una mezcla de solventes no solamente es necesario conocer las actividades de los iones presentes en la solución (las cuales se pueden estimar mediante los modelos de LIQUAC y UNIQUAC ext.) sino que también se debe tener conocimiento de algunas propiedades termodinámicas y físicas de las sales y los iones, tales como: energía libre de Gibbs de formación estándar, entalpía de formación estándar y capacidad calorífica (como se mostrará en la sección 2.4).

2.2 Conceptos Básicos

Para tener claridad sobre el modelamiento matemático de los equilibrios de fases, primero hay que definir algunos conceptos importantes como: potencial químico y coeficiente de actividad.

2.2.1 Potencial Químico

Históricamente el potencial químico de una sustancia i (μ_i) se define como la energía libre de Gibbs molar parcial de i (a presión, temperatura y moles de sustancias diferentes de i constantes), el cual es un término de la ecuación generalizada de Gibbs Duhem (Sandler, 2006).

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \equiv \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (2.1)$$

Para sistemas con electrolitos este potencial es imposible de calcular debido a que no se cumpliría el principio de electroneutralidad (la concentración de iones con carga positiva debe ser igual a la de iones con carga negativa). Por lo cual se propuso una nueva expresión para el potencial químico (Thomsen, 1997):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.2)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico del componente puro i , que en el caso de los iones corresponde con un estado estándar hipotético. Diferentes autores han mostrado la conveniencia de utilizar un estado estándar especial para los iones. En él, los coeficientes de actividad de los iones se normalizan a dilución infinita (formalismo de McMillan-Mayer o convención asimétrica, $\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}$, donde el superíndice ∞ significa a dilución infinita). De esta manera la ecuación (2.2) se puede expresar como (Thomsen, 1997):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i^* \gamma_i^\infty) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty) + RT \ln(x_i \gamma_i^*) \quad (2.3)$$

Y posteriormente:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i^*) \quad (2.4)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty)$$

donde μ_i^* es el potencial químico estándar asimétrico (dilución infinita) y se puede determinar experimentalmente (Thomsen, 2009). El término $x_i \gamma_i^*$ se conoce como la actividad del componente i (a_i).

Por otro lado, es importante recalcar que la solubilidad de las sales comúnmente se reporta en unidades de molalidad (mol soluto/kg de solvente), por lo cual es apropiado expresar el potencial químico en función de la molalidad de las especies. La fracción molar x_i y la molalidad de las especies se pueden relacionar de la siguiente forma:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i + n_{sol}} = m_i M_{sol} \frac{n_{sol}}{\sum_i n_i + n_{sol}} = m_i M_{sol} x_{sol} \quad (2.5)$$

Donde m_i es la molalidad del componente i , M es la masa molecular y el subíndice sol se refiere al solvente. Luego, la ecuación (2.4) se puede reescribir como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(M_{sol} \gamma_i^\infty m^0) + RT \ln\left(\frac{m_i}{m^0} x_{sol} \gamma_i^*\right) = \mu_i^\nabla + RT \ln\left(\frac{m_i}{m^0} \gamma_i^\nabla\right) \quad (2.6)$$

$$\mu_i^\nabla = \mu_i^0 + RT \ln(M_{sol} \gamma_i^\infty m^0) \quad \gamma_i^\nabla = x_{sol} \gamma_i^*$$

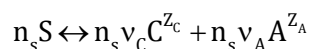
donde la molalidad estándar m^0 es igual a 1 mol/kg sol y μ_i^∇ es el potencial químico de una solución ideal de concentración 1 molal de la especie i . En la literatura se encuentra disponible bastante información sobre datos experimentales de sistemas electrolíticos a esta condición (NIST, 1990; Li *et al.*, 2005).

2.2.2 Coeficiente de Actividad Iónico Medio

La energía total de Gibbs para una solución de sales puede escribirse como la suma de las contribuciones del solvente y los iones (Thomsen, 2009):

$$G = n_{sol} \mu_{sol} + \sum_{iones} n_i \mu_i \quad (2.7)$$

Si la sal S se disocia en un solvente (sol):



Donde C representa al catión y A al anión.

Cumpliendo el principio de electroneutralidad:

$$v_C Z_C + v_A Z_A = 0$$

donde v es el coeficiente estequiométrico de los iones y Z es la carga de los iones, la energía de Gibbs total puede ser expresada como:

$$G = n_{sol} \mu_{sol} + n_s v_C \mu_C + n_s v_A \mu_A \quad (2.8)$$

El potencial químico de la sal, según la ecuación (2.1), es igual a:

$$\mu_s = \left[\frac{\partial G}{\partial n_s} \right]_{T,P,n} \quad (2.9)$$

a presión, temperatura y moles de sustancias diferentes de S constantes. Entonces, derivando la ecuación (2.8) con respecto a las moles de S se obtiene:

$$\mu_s = \frac{\partial G}{\partial n_s} = n_{sol} \frac{\partial \mu_{sol}}{\partial n_s} + v_C \mu_C + n_s v_C \frac{\partial \mu_C}{\partial n_s} + v_A \mu_A + n_s v_A \frac{\partial \mu_A}{\partial n_s} \quad (2.10)$$

De la ecuación de Gibbs-Duhem a temperatura y presión constante se obtiene que:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.11)$$

y por tanto, para este sistema:

$$n_{sol} d\mu_{sol} + n_s v_C d\mu_C + n_s v_A d\mu_A = 0 \quad (2.12)$$

Reemplazando en la ecuación (2.10), el potencial químico se simplifica a:

$$\mu_s = v_C \mu_C + v_A \mu_A \quad (2.13)$$

Reemplazando la ecuación (2.6) en la (2.13):

$$\mu_s = \left(v_C \mu_C^\nabla + v_A \mu_A^\nabla \right) + RT \ln \left[m_C^{v_C} m_A^{v_A} \left(\gamma_C^\nabla \right)^{v_C} \left(\gamma_A^\nabla \right)^{v_A} \right] \quad (2.14)$$

y definiendo la molalidad media y el coeficiente de actividad molal medio como:

$$m_{\pm} = \left(m_C^{v_C} m_A^{v_A} \right)^{1/v} \quad (2.15)$$

$$\gamma_{\pm}^m = \left[\left(\gamma_C^{\nabla} \right)^{v_C} \left(\gamma_A^{\nabla} \right)^{v_A} \right]^{1/v} \quad (2.16)$$

donde v es la suma de los coeficientes estequiométricos y el subíndice \pm indica que es un promedio geométrico de los valores para el catión y el anión. Así, el potencial químico final de la sal queda igual a:

$$\mu_s = \mu_s^m + vRT \ln \left(m_{\pm} \gamma_{\pm}^m \right) \quad (2.17)$$

donde μ_s^m es el potencial químico de la sal en estado estándar $\mu_s^m = v_C \mu_C^0 + v_A \mu_A^0$. En la literatura se dispone de valores experimentales de coeficientes de actividad molal medio para diferentes sistemas con electrolitos (Thomsen, 2009; Robinson y Stokes, 2002).

2.3 Modelos Termodinámicos con Electrolitos

En la literatura abierta, se encuentran disponibles varios modelos termodinámicos para sistemas electrolíticos. Entre ellos, para el desarrollo de este trabajo, se seleccionaron los modelos de LIQUAC (Li *et al.*, 1994) y UNIQUAC extendido (Thomsen *et al.*, 1996) para el cálculo de los coeficientes de actividad de iones y solventes. Estos modelos fueron seleccionados debido a su capacidad de ajuste, la amplia información de parámetros de interacción disponible (ion-ion, ion-solvente), a la posibilidad de aplicarlos para sistemas con mezclas de solventes y/o con altas concentraciones de electrolitos, y su “facilidad” de implementación en un lenguaje de programación (v. g., Matlab®).

2.3.1 Modelo LIQUAC

El modelo LIQUAC (Li *et al.*, 1994) para sistemas con electrolitos se basa en la termodinámica estadística y tiene en cuenta las interacciones de todas las especies presentes en la solución (solutos y solventes). En este modelo la solución electrolítica es tratada como una solución no electrolítica más las interacciones de carga (iones). El modelo de LIQUAC original ajusta 164 parámetros de interacción binaria en los que se incluyen diez solventes, dieciocho cationes y diez aniones para predecir actividades medias, coeficientes osmóticos a altas concentraciones, equilibrios líquido-vapor y solubilidades de un amplio número de sustancias con muy buena exactitud.

Los coeficientes de actividad se calculan con la sumatoria de las tres contribuciones de interacción entre especies: interacciones de largo alcance (LR, de sus siglas en ingles), interacciones de medio alcance (MR, de sus siglas en inglés) e interacciones de corto alcance (SR, de sus siglas en inglés).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{MR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (2.18)$$

donde i incluye iones y solventes. Basándose en la teoría de Debye y Hückel (1923) y con algunas modificaciones propuestas por Robinson y Stokes (1965), la contribución LR para iones se puede calcular de la siguiente manera (Li *et al.*, 1994):

$$\ln \gamma_j^{*LR} = -\frac{z_j^2 A \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} \quad (2.19)$$

y para solventes como sigue:

$$\ln \gamma_{sol}^{LR} = \left(\frac{2AM_{sol}d}{b^3 d_{sol}} \right) \left[1 + b \sqrt{I} - (1 + b \sqrt{I})^{-1} - 2 \ln(1 + b \sqrt{I}) \right] \quad (2.20)$$

donde M_{sol} es la masa molecular del solvente *sol* (kg/mol) y d_{sol} es la densidad molar del solvente puro (*sol*), que se puede evaluar por ejemplo con las correlaciones disponibles en Yaws (1999) (kmol/m³) o de las tablas de DIPPR (1984), y d es la densidad molar de la mezcla, la cual se calcula de la siguiente forma (Li *et al.*, 1994):

$$d = \sum_{sol} \phi'_{sol} d_{sol} \quad (2.21)$$

donde ϕ'_{sol} es la fracción volumétrica del solvente en la fase líquida libre de sal, y que se define por (Li *et al.*, 1994):

$$\phi'_s = \frac{x'_s V_s}{\sum_{sol} x'_{sol} V_{sol}} \quad (2.22)$$

En las ecuaciones (2.19) y (2.20) I es la fuerza iónica, y A y b son los parámetros de Debye-Hückel calculados como:

$$I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.23)$$

$$A = \frac{1.327757 \times 10^5 d^{0.5}}{(DT)^{1.5}} \quad (2.24)$$

$$b = \frac{6.359696 d^{0.5}}{(DT)^{0.5}} \quad (2.25)$$

donde T es la temperatura absoluta en Kelvin y D es la constante dieléctrica de la mezcla de solventes. Para una mezcla binaria se puede utilizar la regla de mezclado de Oster (Franks, 1973):

$$D = D_1 + \left[\frac{(D_2 - 1)(2D_2 + 1)}{2D_2} - (D_1 - 1) \right] \phi_2' \quad (2.26)$$

Para mezclas multicomponentes, D se puede estimar con la siguiente expresión (Li *et al.*, 1994; Mohs y Gmehling, 2013):

$$D = \sum_{\text{sol}} \phi_{\text{sol}}' D_{\text{sol}} \quad (2.27)$$

donde D_{sol} es la constante dieléctrica del solvente puro y sus valores se pueden encontrar en Mohs y Gmehling (2013).

La contribución de las interacciones MR para los iones viene dada por (Li *et al.*, 1994):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_j^{\text{MR}} = & \left(M_{\text{mix}} \right)^{-1} \sum_{\text{sol}} B_{j,\text{sol}}(I) x'_{\text{sol}} + \left[\frac{z_j^2}{2M_{\text{mix}}} \right] \sum_{\text{sol}} \sum_{\text{ion}} B'_{\text{sol,ion}}(I) x'_{\text{sol}} m_{\text{ion}} \\ & + \sum_{\text{ion}} B_{j,\text{ion}}(I) m_{\text{ion}} + \left(\frac{z_j^2}{2} \right) \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} B'_{\text{ca}}(I) m_{\text{c}} m_{\text{a}} - \frac{B_{j,\text{sol}}(I=0)}{M_{\text{sol}}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

y la de los solventes por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{sol}}^{\text{MR}} = & \sum_{\text{ion}} B_{\text{sol,ion}}(I) m_{\text{ion}} - \left(\frac{M_{\text{sol}}}{M_{\text{mix}}} \right) \sum_{\text{sol}} \sum_{\text{ion}} \left[B_{\text{sol,ion}}(I) + I B'_{\text{sol,ion}}(I) \right] x'_{\text{sol}} m_{\text{ion}} \\ & - M_{\text{sol}} \sum_{\text{c}} \sum_{\text{a}} \left[B_{\text{ca}}(I) + I B'_{\text{ca}}(I) \right] m_{\text{c}} m_{\text{a}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Donde las interacciones son:

$$B_{ion,ion} = b_{ion,ion} + c_{ion,ion} \exp(-I^{1/2} + 0.125I) \quad (2.30)$$

$$B_{sol,ion}(I) = b_{sol,ion} + c_{sol,ion} \exp(-1.2I^{1/2} + 0.125I) \quad (2.31)$$

$$B'_{ion,ion}(I) = \frac{d(B'_{ion,ion}(I))}{dI} \quad B'_{sol,ion}(I) = \frac{d(B'_{sol,ion}(I))}{dI} \quad (2.32)$$

M_{mix} es la masa molecular de la mezcla y se calcula como:

$$M_{mix} = \sum x'_{sol} M_{sol} \quad (2.33)$$

La contribución de las interacciones de SR puede calcularse usando el modelo UNIQUAC (interacciones combinatorias y residuales). Para los solventes se puede expresar como (Li *et al.*, 1994):

$$\ln \gamma_{sol}^{SR} = \ln \gamma_{sol}^C + \ln \gamma_{sol}^R \quad (2.34)$$

donde:

$$\ln \gamma_{sol}^C = 1 - V_{sol} + \ln V_{sol} - 5q_{sol} \left[1 - \frac{V_{sol}}{F_{sol}} + \ln \left(\frac{V_{sol}}{F_{sol}} \right) \right] \quad (2.35)$$

$$\ln \gamma_{sol}^R = q_{sol} \left\{ 1 - \ln \left(\frac{\sum_i q_i x_i \psi_{i,sol}}{\sum_i q_i x_i} \right) - \sum_i \left[\frac{q_i x_i \psi_{sol,i}}{\sum_k q_k x_k \psi_{k,i}} \right] \right\} \quad (2.36)$$

Para los iones, las interacciones SR se calculan de forma similar, la diferencia es que estas se normalizan a dilución infinita (convención asimétrica) (Li *et al.*, 1994).

$$\ln \gamma_j^{*SR} = \ln \gamma_j^C - \ln \gamma_j^{C\infty} + \ln \gamma_j^R - \ln \gamma_j^{R\infty} \quad (2.37)$$

$$\ln \gamma_j^C = 1 - V_j + \ln V_j - 5q_j \left[1 - \frac{V_j}{F_j} + \ln \left(\frac{V_j}{F_j} \right) \right] \quad (2.38)$$

$$\ln \gamma_j^R = q_j \left\{ 1 - \ln \left(\frac{\sum_i q_i x_i \psi_{i,j}}{\sum_i q_i x_i} \right) - \sum_i \left[\frac{q_i x_i \psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k \psi_{k,i}} \right] \right\} \quad (2.39)$$

además:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_{\text{sol}} n_{\text{sol}} + \sum_{\text{ion}} n_{\text{ion}}} \quad x_{\text{sol}} = \frac{n_{\text{sol}}}{\sum_{\text{sol}} n_{\text{sol}} + \sum_{\text{ion}} n_{\text{ion}}} \quad (2.40)$$

$$V_k = \frac{r_k}{\sum_i r_i x_i} \quad F_k = \frac{q_k}{\sum_i q_i x_i} \quad (2.41)$$

$$\psi_{i,k} = \exp \left(\frac{-a_{ik}}{T} \right) \quad (2.42)$$

En estas ecuaciones i incluye iones y solventes, r_k y q_k son el volumen y el área superficial de Van der Waals de la especie k , respectivamente, a_{ik} es el parámetro de interacción de UNIQUAC entre las especies i y k (cabe resaltar que $a_{ik} \neq a_{ki}$).

Los términos combinatoriales y residuales de los iones a dilución infinita se pueden calcular como sigue:

$$\ln \gamma_j^{C^\infty} = 1 - \frac{r_j}{r_{\text{sol}}} + \ln \left(\frac{r_j}{r_{\text{sol}}} \right) - 5q_j \left[1 - \frac{r_j q_{\text{sol}}}{r_{\text{sol}} q_j} + \ln \left(\frac{r_j q_{\text{sol}}}{r_{\text{sol}} q_j} \right) \right] \quad (2.43)$$

$$\ln \gamma_j^{R^\infty} = q_j (1 - \psi_{j,\text{sol}} - \ln \psi_{\text{sol},j}) \quad (2.44)$$

Debido a que el cálculo de las contribuciones de los iones se encuentra con base a las fracciones molares, es conveniente transformarlas con base a molalidad con la siguiente

$$\text{relación, } x_{\text{sol}} = \frac{1}{1 + M_{\text{sol}} \nu m_s}.$$

Así, la ecuación final para el cálculo de los coeficientes de actividad para los iones adquiere la siguiente forma:

$$\ln \gamma_j^\nabla = \left(\ln \gamma_j^{*LR} + \ln \gamma_j^{*MR} + \ln \gamma_j^{*SR} \right) - \ln \left(1 + M_{\text{sol}} \sum_{\text{ion}} m_{\text{ion}} \right) \quad (2.45)$$

Los parámetros a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} y c_{ij} del modelo de LIQUAC original se encuentran disponibles en Li *et al.* (1994). Los volúmenes y áreas superficiales de Van der Waals (r_j , q_j) se fijan en 1 para los iones, mientras que para los solventes estos se pueden encontrar en Li *et al.* (1994), Gmehling y Onken (1977) y Gmehling *et al.* (1982).

2.3.2 Modelo UNIQUAC extendido

Originalmente, el modelo UNIQUAC extendido (UNIQUAC ext.) se usó para describir equilibrios de fase (líquido-vapor y sólido-líquido) y propiedades térmicas (calor de mezclado y capacidades caloríficas) de soluciones acuosas que involucran iones como: Na^+ , K^+ , H^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- (Thomsen *et al.*, 1996). Después, el modelo se aplicó para el cálculo de equilibrios líquido-vapor y sólido-líquido con mezclas de solventes (metanol, etanol, propanoles y butanoles) los cuales se representaron con diagramas ternarios e incluso cuaternarios (Iliuta *et al.*, 2000; Thomsen *et al.*, 2004). Usando este modelo, los coeficientes de actividad se determinan con la suma de dos contribuciones de interacción (LR y SR). Al igual que en el modelo LIQUAC, las interacciones de LR se calculan a través de la teoría de Debye-Hückel, mientras que para las interacciones de SR se utiliza un modelo de composición local como el UNIQUAC (Thomsen *et al.*, 1996):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{SR} = \ln \gamma_i^{DH} + \ln \gamma_i^{\text{UNIQUAC}} \quad (2.46)$$

El término $\ln \gamma_i^{\text{UNIQUAC}}$ contiene las contribuciones combinatorial y residual del modelo convencional de UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i^{\text{UNIQUAC}} = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.47)$$

Las ecuaciones que se presentan a continuación son idénticas a las ecuaciones (2.27) y (2.28) del modelo LIQUAC. Sin embargo, se reescriben para conservar la nomenclatura de la literatura original. La contribución combinatorial se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (2.48)$$

donde $z=10$ es el número de coordinación, x_i la fracción molar, ϕ_i es la fracción de volumen y θ_i es la fracción de área superficial del componente i .

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_l x_l r_l}; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_l x_l q_l} \quad (2.49)$$

r_i y q_i son el volumen y el área superficial del componente i , para iones y agua estos se encuentran disponibles en Thomsen *et al.* (1996) y Thomsen (1997), y para sistemas con mezclas de solventes en Iliuta *et al.* (2000) y Thomsen *et al.* (2004).

La contribución residual se puede calcular como:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left\{ 1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{ki} \right) - \sum_k \left[\frac{\theta_k}{\sum_l \theta_l \psi_{lk}} \right] \right\} \quad (2.50)$$

donde:

$$\psi_{ki} = \exp \left(- \frac{u_{ki} - u_{ii}}{T} \right) \quad (2.51)$$

u_{ki} y u_{ii} son los parámetros de interacción de energía. Estos parámetros se consideran dependientes de la temperatura así (Thomsen *et al.*, 1996; Thomsen, 1997; Iliuta *et al.*, 2000; Thomsen *et al.*, 2004):

$$u_{ki} = u_{ki}^0 + u_{ki}^T (T - 298.15) \quad (2.52)$$

De la misma forma que en el modelo LIQUAC, para iones estas contribuciones son normalizadas a dilución infinita (en agua) adoptando la convención asimétrica. Así, los términos combinatoriales y residuales a dilución infinita son:

$$\ln \gamma_i^{C\infty} = \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \quad (2.53)$$

$$\ln \gamma_i^{R\infty} = q_i \left[1 - \ln \psi_{wi} - \psi_{iw} \right] \quad (2.54)$$

Las interacciones de LR, del tipo Debye-Hückel (DH), tienen la forma para el agua:

$$\ln \gamma_w^{DH} = \frac{2}{3} M_w A I^{3/2} \sigma(b I^{1/2}) \quad (2.55)$$

donde:

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3} \left\{ 1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right\} \quad (2.56)$$

El parámetro A de Debye-Hückel puede calcularse mediante la ecuación (2.24). Sin embargo, Thomsen *et al.* (1996) propusieron una correlación que tiene en cuenta el cambio de la densidad y de la constante dieléctrica con la temperatura:

$$A = \left[1.131 + 1.335 \times 10^{-3} (T - 273.15) + 1.164 \times 10^{-5} (T - 273.15)^2 \right] \quad (2.57)$$

A tiene unidades de $(\text{kg/mol})^{1/2}$ mientras que b tiene un valor constante de $1.5 (\text{kg/mol})^{1/2}$.

Para los iones o solventes diferentes al agua:

$$\ln \gamma_i^{*DH} = -z_i^2 \frac{A \sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} \quad (2.58)$$

Sin embargo, si se aplica UNIQUAC ext. para solventes diferentes al agua y se conserva la convención simétrica, se puede asumir que el término $\ln \gamma_{sol}^{DH}$ es igual a cero y que el coeficiente de actividad se calcula igual que el del agua (ecuación (2.59)).

Con todo este desarrollo matemático se puede inferir que la principal diferencia entre el modelo LIQUAC y el modelo UNIQUAC ext. radica en que este último hace una enorme simplificación tomando como solvente base únicamente al agua, los demás solventes presentes en la solución se manipulan como si fueran especies iónicas, en tanto que el modelo LIQUAC toma como base la mezcla de solventes.

En resumen, el coeficiente de actividad total para el agua es:

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^C + \ln \gamma_w^R + \ln \gamma_w^{DH} \quad (2.59)$$

y para los iones, en convención asimétrica, queda de la forma:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \left(\frac{\gamma_i^C}{\gamma_i^{C\infty}} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^{R\infty}} \right) + \ln \gamma_i^{*DH} = \ln \gamma_i^C - \ln \gamma_i^{C\infty} + \ln \gamma_i^R - \ln \gamma_i^{R\infty} + \ln \gamma_i^{*DH} \quad (2.60)$$

Debido a la simplificación del modelo UNIQUAC ext., los coeficientes de actividad de los iones en base molal se pueden determinar fácilmente con:

$$\gamma_i^\nabla = x_w \gamma_i^* \quad (2.61)$$

Teniendo claro el desarrollo matemático de los modelos para el cálculo de los coeficientes de actividad de sistemas electrolíticos, ahora se mostrará su implementación en el cálculo de los equilibrios de fases (ESL), los cuales son de gran interés en este trabajo.

2.4 Equilibrio Sólido-Líquido (ESL) para Sistemas con Electrolitos

Al igual que el potencial químico de una sal (ecuación (2.17)), el potencial químico de un solvente *sol* en convención simétrica (el coeficiente de actividad de la especie *i* tiende a la unidad cuando la solución tiende al componente *i* puro a cualquier temperatura) y basado en la fracción molar puede ser escrito como (Li *et al.*, 2005),

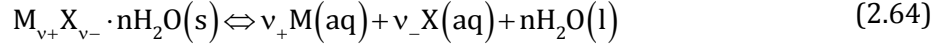
$$\mu_{sol} = \mu_{sol}^0 + RT \ln(x_{sol} \gamma_{sol}) \quad (2.62)$$

Así mismo para los iones en convención asimétrica y base molal el potencial químico se puede expresar como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(m_i \gamma_i^\nabla) \quad (2.63)$$

2.4.1 ESL en Sistemas Acuosos

Para un sistema acuoso con electrolitos, el equilibrio entre la fase acuosa y la sal $M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)$ consiste de v_+ cationes de M, y v_- aniones de X, y *n* moléculas de agua, y se puede expresar como (Li *et al.*, 2005):



$$\Delta G = v_+\mu_M(aq) + v_-\mu_X(aq) + n\mu_w(aq) - \mu_{M_{v+}X_{v-} \cdot nH_2O(s)} = 0 \quad (2.65)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.62) y (2.63) en (2.65):

$$-\frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} = v_+ \ln(m_{M(aq)}\gamma_M^\nabla) + v_- \ln(m_{X(aq)}\gamma_X^\nabla) + n \ln(x_w\gamma_w) \quad (2.66)$$

donde:

$$\Delta G_{aq}^0(T) = v_+\mu_{M(aq)}^0 + v_-\mu_{X(aq)}^0 + n\mu_w^0 - \mu_{M_{v+}X_{v-} \cdot nH_2O(s)} \quad (2.67)$$

Usando la ecuación de Gibbs-Helmholtz, la cual muestra la dependencia que tiene ΔG^0 con respecto a la temperatura:

$$\frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{aq}^0(T_r)}{RT_r} + \frac{\Delta H_{aq}^0(T_r)}{RT_r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P(aq)}^0(T) dT}{T^2} \quad (2.68)$$

donde T_r es la temperatura de referencia, por lo general tiene un valor de 298.15K, y:

$$\Delta G_{aq}^0(T_r) = v_+\Delta_f G_{M(aq)}^*(T_r) + v_-\Delta_f G_{X(aq)}^*(T_r) + n\Delta_f G_w^*(T_r) - \Delta_f G_{M_{v+}X_{v-} \cdot nH_2O(s)}^0(T_r) \quad (2.69)$$

$$\Delta H_{aq}^0(T_r) = v_+\Delta_f H_{M(aq)}^*(T_r) + v_-\Delta_f H_{X(aq)}^*(T_r) + n\Delta_f H_w^*(T_r) - \Delta_f H_{M_{v+}X_{v-} \cdot nH_2O(s)}^0(T_r) \quad (2.70)$$

$$\Delta C_{P(aq)}^0(T_r) = v_+C_{P,M(aq)}^{0,*}(T_r) + v_+C_{P,X(aq)}^{0,*}(T_r) + nC_{P,w}^0(T_r) - C_{P,M_{v+}X_{v-} \cdot nH_2O(s)}^0(T_r) \quad (2.71)$$

donde $\Delta_f G_{i(aq)}^*$, $\Delta_f H_{i(aq)}^*$ y $C_{P,i(aq)}^{0,*}$ son la energía libre de Gibbs de formación, la entalpía de formación y la capacidad calorífica del componente i en estado estándar, respectivamente. Asumiendo que la solución acuosa es ideal, con concentración 1 molal, y que la sal se comporta como un sólido cristalino (Li *et al.*, 2005), reemplazando la ecuación (2.68) en la (2.66) se obtiene:

$$\frac{\Delta G_{\text{aq}}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{aq}}^0(T_r)}{RT_r} + \frac{\Delta H_{\text{aq}}^0(T_r)}{RT_r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{P(\text{aq})}^0 dT}{T^2} - \left[v_+ \ln(m_{M(\text{aq})} \gamma_{M(\text{aq})}^\nabla) + v_- \ln(m_{X(\text{aq})} \gamma_{X(\text{aq})}^\nabla) + n \ln(x_w \gamma_w) \right] \quad (2.72)$$

Asumiendo que las capacidades caloríficas no varían con la temperatura, entonces la ecuación (2.72) se simplifica a:

$$\frac{\Delta G_{\text{aq}}^0(T_r)}{RT_r} + \frac{\Delta H_{\text{aq}}^0(T_r)}{RT_r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{\Delta C_{P(\text{aq})}^0(T_r)}{R} \left[\ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + \frac{T_r}{T} - 1 \right] = - \left[v_+ \ln(m_{M(\text{aq})} \gamma_{M(\text{aq})}^\nabla) + v_- \ln(m_{X(\text{aq})} \gamma_{X(\text{aq})}^\nabla) + n \ln(x_w \gamma_w) \right] \quad (2.73)$$

La molalidad de los iones se determina por estequiometria de la disociación de la sal, $m_{M(\text{aq})} = v_+ m_{\text{sal}}$ y $m_{X(\text{aq})} = v_- m_{\text{sal}}$. Aplicando la regla de las fases de Gibbs-Duhem a este sistema (que tiene dos fases y dos sustancias) se infiere que, para resolver el ESL (cero grados de libertad) o más bien para determinar la solubilidad de una sal, simplemente basta con especificar la temperatura y posteriormente solucionar la ecuación (2.73). Para esto se necesita implementar un método numérico iterativo, como el Newton-Rahpson, debido a que los coeficientes de actividad también dependen de la concentración de la sal. Por lo tanto se propone la siguiente estrategia de solución:

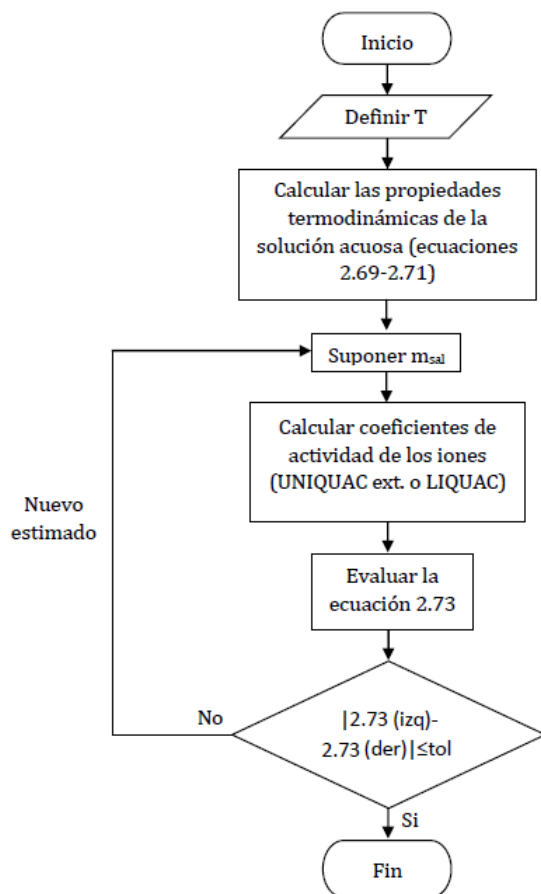


Diagrama pseudo-lógico para el cálculo de solubilidad

Primero, fijar la temperatura del sistema. Después, con las propiedades termodinámicas de la sal y los iones a condiciones estándar, se calculan las propiedades de la solución acuosa. Con esto, ya se puede calcular el lado izquierdo de la ecuación (2.73). Luego se supone un valor de molalidad de la sal (este se puede tomar de datos experimentales) y se calculan los coeficientes de actividad de los iones con alguno de los modelos propuestos (LIQUAC o UNIQUAC ext.). Estos últimos se reemplazan en el lado derecho de la ecuación (2.73) y se verifica el cumplimiento de la igualdad. Es decir, si la diferencia es menor o igual a una tolerancia definida se encuentra la respuesta. De lo contrario, nuevamente hay que redefinir un estimado inicial de la molalidad de la sal.

Recuérdese que las propiedades termodinámicas de algunos iones y sales a condiciones estándar se encuentran disponibles Li *et al.* (2005).

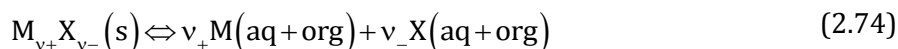
2.4.2 ESL en Mezclas de Solventes

En el estudio de la producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva existe un fenómeno interesante conocido en algunas referencias como *desalting out* o desalinización (Mostafa Nowee *et al.*, 2008; Tóth *et al.*, 2005). Este consiste en modificar la solubilidad de una sal presente en solución con la inclusión de un agente antisolvente u otra sal. Como consecuencia, es posible separar la sal con mayor facilidad de la mezcla. Es por eso que a continuación se desarrolla el equilibrio sólido-líquido de sistemas electrolíticos en mezclas de solventes, aplicando los modelos de LIQUAC y UNIQUAC ext.

Debido a la simplificación del modelo UNIQUAC ext. para determinar la solubilidad de una sal en una mezcla de solventes (agua y orgánicos), únicamente hay que resolver iterativamente la ecuación (2.73), a cierta composición de solventes y a una determinada temperatura (se utiliza la misma estrategia de solución que para el sistema acuoso). Como se había explicado anteriormente, los solventes diferentes al agua se tratan como un soluto y adoptan el formalismo de McMillan-Mayer, por ende la solubilidad de la sal se expresa en función de kg de agua (Thomsen, 1997). Esta es una enorme ventaja debido a la disponibilidad de las propiedades de los iones en solución acuosa con concentración 1 molal. El único inconveniente se presenta cuando el sistema se encuentra libre de agua, ya que la molalidad tiende al infinito.

Para el modelo LIQUAC el enfoque es diferente debido a que la dilución de los iones se toma con base en la mezcla de los solventes y no en el agua. Por tanto, la principal dificultad es la falta de información acerca de las propiedades de los iones en mezclas de solventes a ciertas composiciones (agua y orgánicos) con concentración 1 molal. Es por eso que es conveniente proponer un método en el que el ESL se exprese únicamente en función de las propiedades del sistema acuoso. A continuación se describe la metodología planteada por Huang *et al.* (2009).

Para un sistema electrolítico en una mezcla de solventes agua/orgánico, el equilibrio de fases entre la mezcla de solventes y la sal sólida puede ser expresado como:



$$\Delta G = v_+\mu_M(aq+org) + v_-\mu_X(aq+org) - \mu_{M_{v+}X_{v-} \cdot nH_2O(s)} = 0 \quad (2.75)$$

similar a las ecuaciones (2.64) y (2.65) del sistema acuoso.

De la ecuación (2.62) el potencial químico de los iones en solución acuosa se puede expresar como:

$$\mu_i = \mu_{i(aq)}^0 + RT \ln \left(m_i \gamma_{i(aq)}^\nabla \right) \quad (2.76)$$

De igual manera el potencial químico de los iones en una mezcla de solventes agua/orgánico se puede escribir como:

$$\mu_i = \mu_{i(aq+org)}^0 + RT \ln \left(m_i \gamma_{i(aq+org)}^\nabla \right) \quad (2.77)$$

Igualando (2.76) y (2.77) se obtiene:

$$\ln \left(\frac{m_{i(aq+org)} \gamma_{i(aq+org)}^\nabla}{m_{i(aq)} \gamma_{i(aq)}^\nabla} \right) = \frac{\mu_{i(aq)}^0 - \mu_{i(aq+org)}^0}{RT} \quad (2.78)$$

El valor del lado derecho de la ecuación (2.78) no se puede evaluar directamente. Sin embargo, considerando el estado de referencia se puede derivar una ecuación importante (Huang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2005; Ibarra, 2011):

$$\frac{\mu_{i(aq)}^0 - \mu_{i(aq+org)}^0}{RT} = \lim_{\substack{I \rightarrow 0 \\ x_{aq} \rightarrow 1 \\ x_{aq+org} \rightarrow 0}} \ln \left(\frac{m_{i(aq+org)} \gamma_{i(aq+org)}^\nabla}{m_{i(aq)} \gamma_{i(aq)}^\nabla} \right) = \lim_{\substack{I \rightarrow 0 \\ x_{aq} \rightarrow 1 \\ x_{aq+org} \rightarrow 0}} \ln \left(\frac{\gamma_{i(aq+org)}^\nabla}{\gamma_{i(aq)}^\nabla} \right) \quad (2.79)$$

y por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} = & - \left[v_+ \ln \left(m_{M(aq+org)} \gamma_{M(aq+org)}^\nabla \right) + v_- \ln \left(m_{X(aq+org)} \gamma_{X(aq+org)}^\nabla \right) \right] \\ & + \left[v_+ \omega_{M(aq/aq+org)} + v_- \omega_{X(aq/aq+org)} \right] \end{aligned} \quad (2.80)$$

donde

$$\begin{aligned} \omega_{i(aq/aq+org)} = & \frac{B_{i,aq}(I=0)}{M_{aq}} - \frac{B_{i,aq+org}(I=0)}{M_{aq+org}} + r_i \left(\frac{1}{r_{aq+org}} - \frac{1}{r_{aq}} \right) + \ln \left(\frac{r_{aq+org}}{r_{aq}} \right) \\ & + 5r_i \left(\frac{q_{aq}}{r_{aq}} - \frac{q_{aq+org}}{r_{aq+org}} \right) + 5q_i \ln \left(\frac{r_{aq} q_{aq+org}}{r_{aq+org} q_{aq}} \right) + q_i \left[\ln \left(\frac{\psi_{mix,i}}{\psi_{aq,i}} \right) + (\psi_{i,mix} - \psi_{i,aq}) \right] + \ln \left(\frac{M_{aq}}{M_{aq+org}} \right) \end{aligned} \quad (2.81)$$

con las siguientes definiciones:

$$B_{i,aq}(I=0) = b_{i,aq} + c_{i,aq} \quad (2.82)$$

$$B_{i,aq+org}(I=0) = x'_{aq} b_{i,aq} + x'_{org} b_{i,org} + x'_{aq} c_{i,aq} + x'_{org} c_{i,org} \quad (2.83)$$

$$r_{aq+org} = x'_{aq} r_{aq} + x'_{org} r_{org} \quad (2.84)$$

$$q_{aq+org} = x'_{aq} q_{aq} + x'_{org} q_{org} \quad (2.85)$$

$$\psi_{mix,j} = \frac{\sum_{sol} q_{sol} x'_{sol} \psi_{sol,j}}{\sum_{sol} q_{sol} x'_{sol}} \quad (2.86)$$

$$\psi_{j,mix} = \frac{\sum_{k=1}^{sol} q_k x'_k \psi_{j,k}}{\sum_{l=1}^{sol} q_l x'_l \psi_{l,k}} \quad (2.87)$$

Para resolver el equilibrio de este nuevo sistema se debe adicionar un paso a la estrategia de solución planteada para el sistema acuoso: incluir el cálculo de los términos de dilución en la mezcla de solventes $\omega_{i(aq/aq+org)}$ dentro de la función objetivo (ecuación (2.80)).

2.5 Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) en sistemas con electrolitos volátiles

En esta sección se describe la formulación matemática del equilibrio líquido-vapor con presencia de electrolitos volátiles y se presenta el modelo matemático para el desarrollo del mapa de curvas de residuo de una destilación simple. Ambos se utilizarán más adelante para el diseño del sistema de separación de los solventes y del subproducto del sistema bajo estudio (agua-etanol-subproducto).

2.5.1 Formulación matemática del ELV con electrolitos volátiles

La formulación del ELV para electrolitos volátiles utiliza la metodología descrita por Prausnitz *et al.* (1999). En ella, se considera que el electrolito volátil existe en su forma iónica (solución acuosa) y en su forma molecular (no dissociado). Tal y como se muestra en la representación esquemática de la Figura 2.1. El equilibrio vertical corresponde al ELV del

electrolito molecular, mientras que el equilibrio horizontal corresponde a la disociación del electrolito molecular a iones en solución. Debido a que este tipo de equilibrios se presentan en solución acuosa o en una mezcla de solventes (p. e., agua-solvente orgánico), también es necesario considerar el equilibrio de los solventes con su fase vapor.

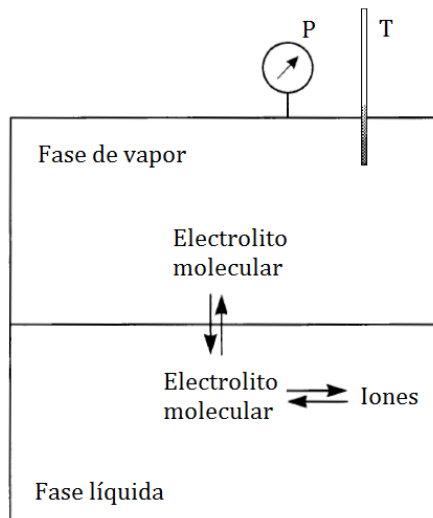


Figura 2.1 Representación esquemática del equilibrio líquido-vapor en un sistema acuoso con un electrolito volátil (adaptado de Prausnitz *et al.*, 1999)

El ELV del electrolito volátil (vertical en la Figura 2.1) depende principalmente de la constante de la ley de Henry y su molalidad como electrolito molecular. Al mismo tiempo, esta molalidad está influenciada por la constante de disociación de esta especie (horizontal, en la Figura 2.1, correspondiente al equilibrio de disociación químico).

El equilibrio líquido-vapor para los solventes y para el electrolito molecular (no disociado) está dado por la igualdad de fugacidades de las dos fases.

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.88)$$

Para los solventes, la ecuación (2.88) se transforma en la ley de Raoult modificada:

$$x_{\text{sol}} \gamma_{\text{sol}} P_{\text{sol}}^{\text{sat}} = y_{\text{sol}} P \quad (2.89)$$

donde $P_{\text{sol}}^{\text{sat}}$ es la presión de vapor del solvente puro, y_{sol} es la fracción molar del solvente en la fase vapor y P es la presión total del sistema. Cabe resaltar que el coeficiente de actividad para un solvente diferente al agua también se calcula con la convención simétrica (formalismo de Lewis-Randall, como se muestra en la ecuación (2.59)).

Para el electrolito molecular, la ecuación (2.88) se transforma en la ley de Henry modificada y sigue el formalismo de McMillan-Mayer:

$$y_{M_{v^+}X_{v^-}} P = \gamma_{M_{v^+}X_{v^-}}^{\nabla} m_{M_{v^+}X_{v^-}} H \quad (2.90)$$

donde $\gamma_{M_{v^+}X_{v^-}}^{\nabla}$ es el coeficiente de actividad molal (convención asimétrica), $m_{M_{v^+}X_{v^-}}$ es la molalidad del electrolito sin disociarse y H es la constante de Henry, la cual depende de la temperatura y presión del sistema. A presiones moderadas se puede despreciar la influencia de la presión. La disociación de este electrolito tiene una forma similar a la presentada en la ecuación (2.64).

La constante del equilibrio de disociación, K , tiene la forma:

$$K = \frac{m_{\pm} \gamma_{\pm}^{\nabla}}{m_{M_{v^+}X_{v^-}} \gamma_{M_{v^+}X_{v^-}}^{\nabla}} \quad (2.91)$$

donde m_{\pm} es la molalidad media y γ_{\pm}^{∇} es el coeficiente de actividad iónico medio. Estos están definidos por las siguientes expresiones:

$$m_{\pm} \equiv \left(m_M^{v^+} m_X^{v^-} \right)^{1/v}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nabla} \equiv \left(\left(\gamma_M^{\nabla} \right)^{v^+} \left(\gamma_X^{\nabla} \right)^{v^-} \right)^{1/v}$$

Teóricamente, con la ecuación de Gibbs-Helmholtz se puede calcular la constante de equilibrio de disociación a cualquier temperatura.

Finalmente, vale la pena remarcar que para electrolitos con una elevada constante de disociación (p. e., el ácido clorhídrico) el ELV se calcula usando la ley de Henry modificada y con la actividad iónica media del electrolito disociado directamente (Brandani *et al.*, 1994).

$$y_{M_{v^+}X_{v^-}} P = \left(m_{\pm} \right)^v \left(\gamma_{\pm}^{\nabla} \right)^v H \quad (2.92)$$

La constante de la ley de Henry tiene la forma:

$$\ln H = h_1 + \frac{h_2}{T} + h_3 T + h_4 \ln T \quad (2.93)$$

donde los parámetros h_i se calculan mediante el ajuste de datos experimentales a diferentes temperaturas.

2.5.2 Modelo matemático del mapa de curvas de residuo para destilación

Un mapa de curvas de residuo describe el cambio de composición de las especies con el tiempo en la fase líquida (residuo) para una etapa de destilación batch. La trayectoria de estas curvas inicia en el estado con menor punto de ebullición y se dirige al estado con mayor punto de ebullición, estados que corresponden a la cima y los fondos de una columna de destilación, respectivamente. Para cada condición de alimentación existe una curva de residuo. Por lo tanto, un mapa de curvas de residuo permite evaluar la viabilidad de la separación de los componentes mediante destilación y permite desarrollar herramientas para el diseño del proceso de separación.

El cálculo de una curva de residuo consiste en resolver el balance de materia para una destilación simple. Se asume que el líquido se encuentra perfectamente mezclado y a condiciones de ebullición. Expresando el balance en variables adimensionales se obtiene (Seader *et al.*, 2011; Doherty y Malone, 2001; Doherty y Perkins, 1978):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (2.94)$$

donde ξ es el tiempo adimensional, mejor conocido como tiempo deformado (Seader *et al.*, 2011).

Para una mezcla ternaria, se resuelven dos ecuaciones diferenciales del tipo (2.94), ya que se debe cumplir con la condición “de amarre”

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2.95)$$

Por otro lado, para determinar la fracción molar de cada componente en la fase vapor, se resuelven las ecuaciones de equilibrio. Para los solventes se utiliza la ecuación (2.89) (en este caso, la fracción molar de los solventes incluye las moles de los electrolitos disociados) y para el electrolito volátil se utiliza la ecuación (2.92). También se debe cumplir que:

$$\sum_i y_i = 1 \quad (2.96)$$

Para calcular las curvas de residuo de una mezcla tricomponente se tienen en cuenta las siguientes etapas:

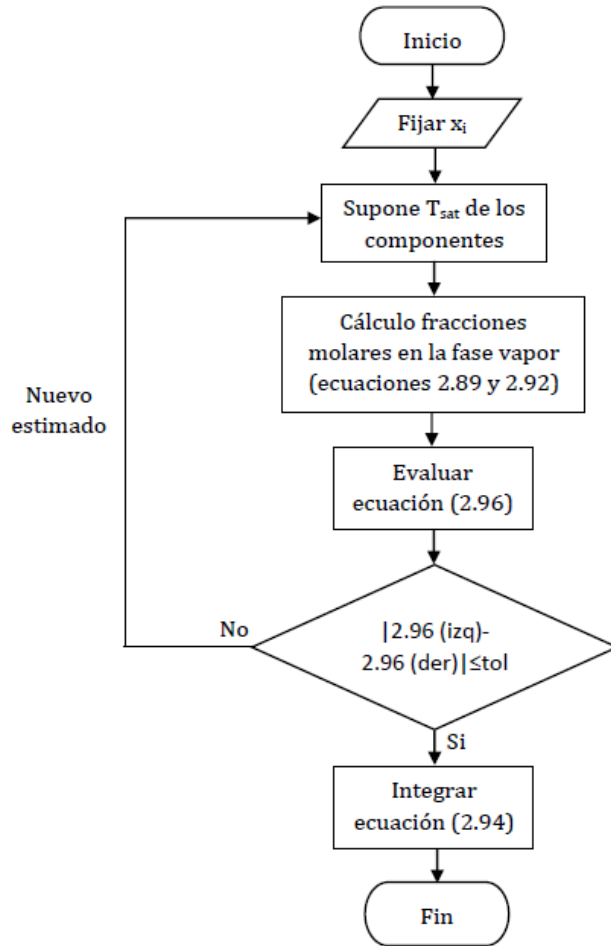


Diagrama pseudo-lógico cálculo de las curvas de residuo

(i) Fijar una composición de alimentación (de dos componentes), la fracción molar del tercer componente está dada por la expresión (2.95); (ii) se supone una temperatura de saturación de los componentes, y se calcula la fracción molar en la fase vapor, correspondiente a cada uno (a través de las ecuaciones de equilibrio (2.89) y (2.92)); (iii) verificar el valor supuesto de temperatura aplicando un método iterativo como el Newton-Rahpson, cuya función objetivo cumpla con la ecuación “de amarre” (2.96); (iv) por último, se integra la ecuación diferencial (2.94) para dos de los componentes en un determinado tiempo. Para completar las curvas de residuo se puede realizar una integración hacia atrás.

2.6 Resultados

A continuación se presentan los equilibrios sólido-líquido de algunos sistemas acuosos de interés en este trabajo. Siguiendo el procedimiento de la sección 2.4.1 y mediante los modelos de LIQUAC y UNIQUAC ext. se puede obtener la solubilidad del cloruro de sodio en agua (Figura 2.2).

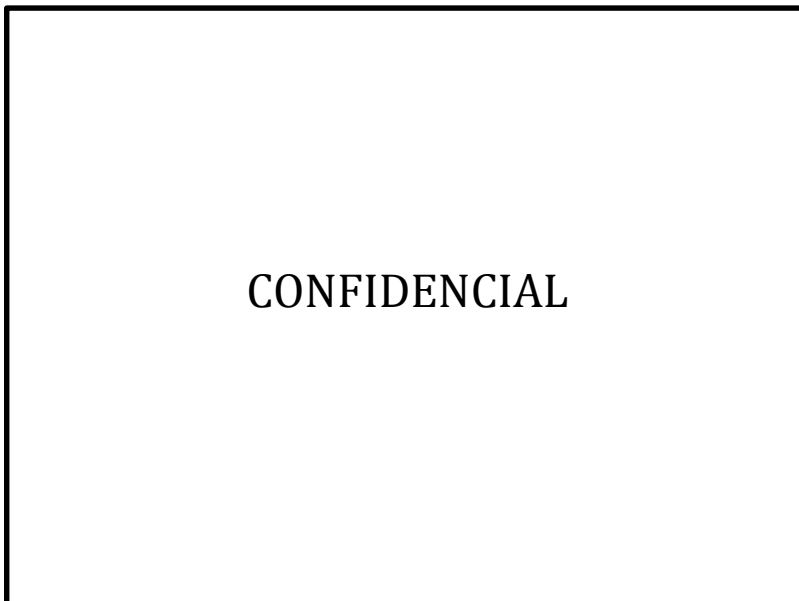


Figura 2.2 Solubilidad de NaCl en solución acuosa en función de la temperatura

En la Figura 2.2 se observa que la solubilidad de cloruro de sodio aumenta a medida que se incrementa la temperatura (esto ocurre con la mayoría de las sales). Sin embargo, obsérvese que el modelo UNIQUAC ext. predice una disminución de la solubilidad de la sal a temperaturas menores de 20°C, para luego aumentar gradualmente. Para este caso en específico, el modelo UNIQUAC ext. se ajusta muy bien a los datos experimentales en el intervalo de temperatura de 20 a 70°C, mientras que el modelo LIQUAC se ajusta muy bien para valores de temperatura entre 0 y 40°C. Tomando todo el intervalo de temperaturas (0-100°C), el error experimental promedio para el modelo UNIQUAC ext. es de 1.5752% y el del modelo LIQUAC es de 1.8553%. Por lo que se puede inferir que para este caso es más apropiado usar el modelo de UNIQUAC ext.

Por otro lado, el cálculo de la desviación absoluta promedio (AAD por sus siglas en inglés) corrobora la bondad de ajuste de los modelos. Mediante la siguiente expresión (Pinho y Macedo, 2002):

$$AAD = 100 / N_{ESL} \sum_{i=1}^{N_{ESL}} \left| (x_i^{calc} - x_i^{exp}) / x_i^{exp} \right| \quad (2.97)$$

donde N_{ESL} representa el número de equilibrios sólido-líquido y x la solubilidad de la sal.

Para el modelo de UNQUAC ext. esta desviación tiene un valor de 1.6242%, mientras que para el modelo de LIQUAC tiene un valor de 1.7270%. Las cuales son desviaciones absolutas promedio muy pequeñas (menores al 2%) (Pinho y Macedo, 2002).

En la Figura 2.3 se comparan los valores experimentales y calculados (modelos UNQUAC ext. y LIQUAC) para la solubilidad de sulfato de sodio en agua a varias temperaturas. La solubilidad de esta sal es baja a temperaturas entre los 0 y 10°C, por encima de este último valor la solubilidad aumenta abruptamente hasta el punto peritético (marcado con una estrella de color negro para cada modelo; P_L -LIQUAC y P_U -UNQUAC ext.). Después de sobrepasar el punto peritético, la solubilidad del sulfato de sodio disminuye proporcionalmente a la elevación de la temperatura. El punto peritético es el estado en el cual las dos fases sólidas presentes ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_4) se encuentran en equilibrio con su solución. Si la solución está saturada, por debajo de la temperatura peritética se obtiene un precipitado de sulfato de sodio decahidratado. Por el contrario, por encima del punto peritético se obtiene un precipitado de sulfato de sodio. Las coordenadas del punto peritético para ambos modelos son las siguientes: LIQUAC = 32.33°C y 3.7720 mol/kg de H_2O ; UNQUAC ext. = 32.45°C y 3.7160 mol/kg de H_2O . Los dos modelos (UNQUAC ext. y LIQUAC) se ajustan muy bien a los datos experimentales en la saturación de la sal decahidratada (temperaturas inferiores a la peritética). Pero existe una notoria desviación en la saturación del sulfato de sodio puro.

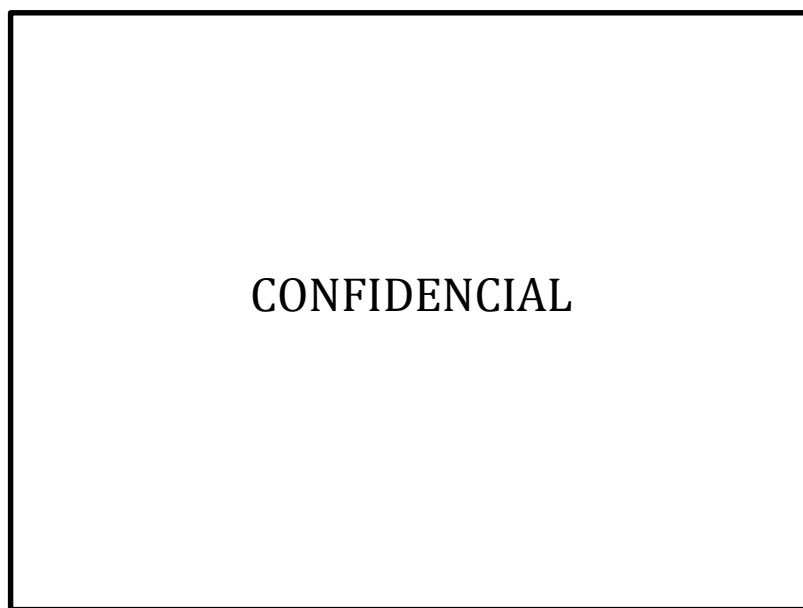


Figura 2.3 Solubilidad de Na_2SO_4 en solución acuosa en función de la temperatura

La Figura 2.4 presenta el equilibrio sólido-líquido del sistema cloruro de sodio (reactivo) y sulfato de sodio (producto deseado) en medio acuoso, para una temperatura de 25°C. Dependiendo de las concentraciones de las sales, la solución se puede sobresaturar y precipitar una de ellas o en algunos casos en específico se pueden precipitar más de una (puntos

peritéticos). Las estrellas de color negro representan los puntos peritéticos (P_U -UNIQUEAC y P_L -LIQUAC), en los cuales coexisten dos sales en solución (1. NaCl - Na_2SO_4 y 2. Na_2SO_4 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Además de las sales en estudio también se puede precipitar la sal decahidratada del sulfato de sodio (en los intervalos de concentración 0-3 molal NaCl y 1.4-2 molal Na_2SO_4). Si este fuera el caso final de estudio, para garantizar la separación del sulfato de sodio puro se tendría que llevar a las siguientes condiciones: concentración de cloruro de sodio entre 3.5-5.5 molal y concentración de sulfato de sodio entre 0.8-1.5 molal aproximadamente.

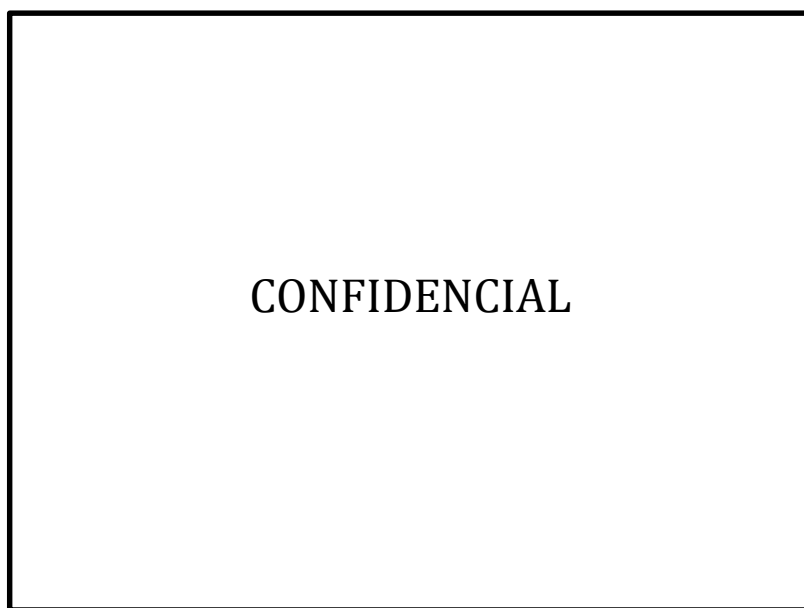


Figura 2.4 Solubilidad de las sales NaCl y Na_2SO_4 en solución acuosa a $T=25^\circ\text{C}$

En general los modelos de LIQUAC y UNIQUEAC ext. se ajustan muy a los datos experimentales, a excepción del intervalo de solubilidad en el cual se precipita el sulfato de sodio puro. El cálculo de la desviación absoluta promedio (ecuación (2.97)) corrobora esta afirmación. Para el primer intervalo (precipitación de cloruro de sodio) la desviación tiene un valor de 1.96% UNIQUEAC y 1.64% LIQUAC, mientras que para el segundo intervalo (precipitación de sulfato de sodio puro) tiene un valor de 14.87% UNIQUEAC y 11.23% LIQUAC, y por último para el tercer intervalo tiene un valor de 8.75% UNIQUEAC y 5.25% LIQUAC.

En la Figura 2.5 y Figura 2.6 se muestra el equilibrio sólido-líquido del cloruro de sodio en solución acuosa a diferentes condiciones y en presencia de un agente antisolvente: metanol o etanol. Para los dos casos, se puede observar que el agente antisolvente altera el equilibrio y la solubilidad de la sal disminuye. Sin embargo, para una composición másica de 0.5 de etanol la solubilidad de la sal sigue siendo lo suficientemente alta para que se lleve a cabo la disociación de los iones y posteriormente la reacción con el ácido sulfúrico. Por otro lado, también se puede observar que la solubilidad del cloruro de sodio aumenta levemente con la temperatura (para los dos casos) y que el modelo de UNIQUEAC ext. es el que mejor se ajusta a los datos experimentales.

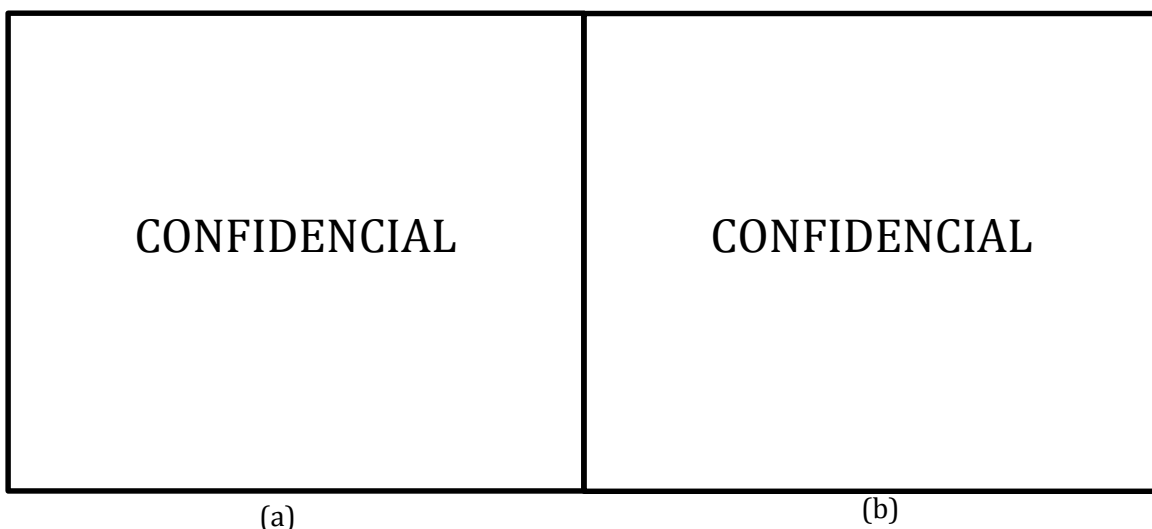


Figura 2.5 Solubilidad de NaCl en mezcla agua-metanol en función de la fracción másica de metanol libre de sal a diferentes temperaturas (a) 25°C y (b) 50°C

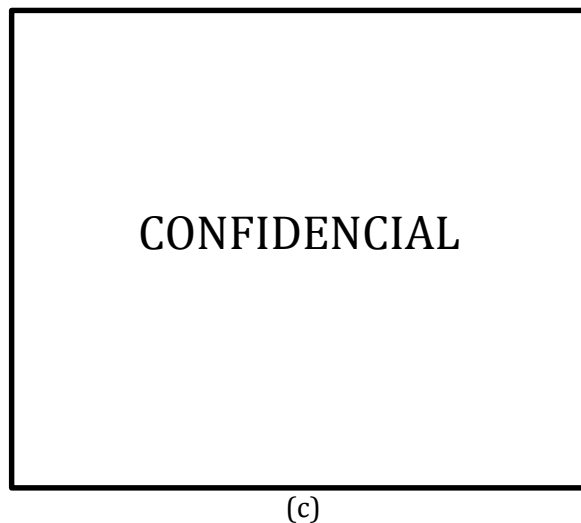
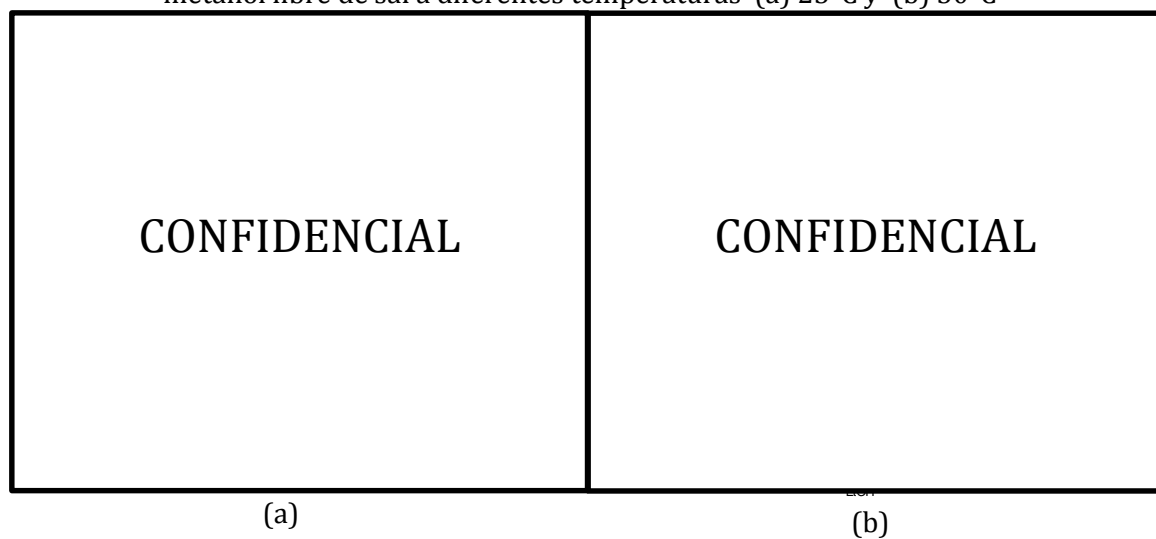


Figura 2.6 Solubilidad de NaCl en mezcla agua-etanol en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes temperaturas (a) 25°C, (b) 50°C y (c) 75°C

Algo importante que cabe resaltar es que debido a los peligros implícitos en la manipulación en planta del metanol, los efectos irreversibles que este puede causar en la salud humana a altas concentraciones, y los valores comparables de solubilidad se escogió el etanol como el agente antisolvente a usar. Además, el mercado de etanol es superior al de metanol, por lo cual es una materia prima económicamente viable.

En la literatura abierta no existen datos experimentales del equilibrio sólido-líquido que involucra las especies $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$ (productos finales de la reacción). Es por eso que en este capítulo se desarrollan algunas pruebas de solubilidad de sulfato de sodio en solución acuosa de etanol y en presencia de ácido clorhídrico. Los experimentos se llevan a cabo a temperaturas de 25 y 35°C, a diferentes concentraciones de ácido 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 molal (mol/kg sol) y a diferentes composiciones de etanol en la mezcla de solventes 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 y 0.50 (fracción másica).

La metodología experimental utiliza el montaje mostrado en la Figura 2.7, el cual cuenta con un recipiente de un volumen aproximado de 120 cm³, enchaquetado y aislado térmicamente. También se dispone de un termómetro de mercurio para medir la temperatura de la solución y una entrada y una salida de agua termostatada, proveniente de un baño el cual controla la temperatura dentro del recipiente. La agitación se lleva a cabo mediante una placa agitadora magnética y su respectiva barra agitadora (agitador magnético), con una velocidad de 600 rpm.

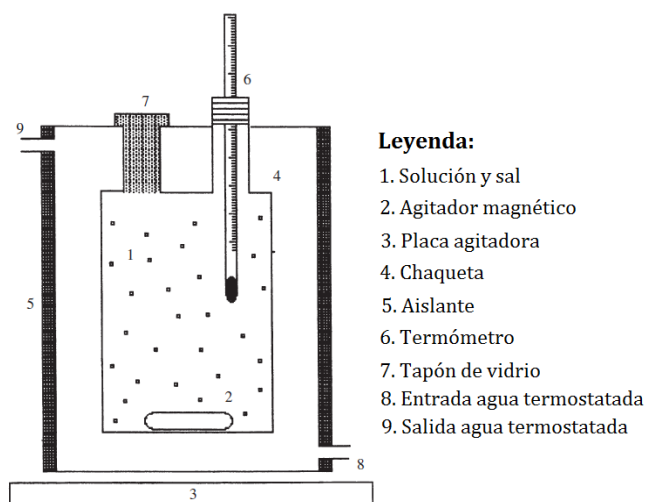


Figura 2.7 Montaje experimental para medir solubilidad de las sales
(adaptado de Pinho y Macedo, 2002)

Después de tener preparado el montaje se procede a pesar a 50g de la mezcla de solventes, a la cual se le agrega una cantidad de ácido clorhídrico previamente calculada con el fin de obtener la concentración deseada. De igual manera, se adiciona cierta cantidad de la sal (sulfato de sodio), suficiente para sobresaturar la solución. Los datos experimentales de ESL disponibles en Seidell (1919) ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$) y su respectiva simulación con el modelo UNIQUAC ext. proporcionan una idea sobre la posible cantidad de sal a utilizar. La solución

sobresaturada se coloca dentro del recipiente y se inicia la agitación, mediante el baño termostático se controla la temperatura de la solución. Después de un tiempo prudencial (3 horas garantizan el equilibrio sólido-líquido), se retira una muestra de la solución sobrenadante, de un volumen aproximado de 15 cm³, con una jeringa aislada térmicamente y dotada de un filtro a su entrada (este evita el paso de cristales sólidos no solubilizados). La muestra se pesa en un recipiente de vidrio (previamente pesado) y se lleva a un baño térmico, en el cual se garantiza una evaporación controlada de los solventes (hay que tener especial cuidado con el ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno en su forma gaseosa, debido a que es una sustancia altamente tóxica y es el primer componente en volatilizarse, es por eso que es conveniente utilizar una cámara de extracción de gases). Después, el recipiente se lleva a un horno a 120°C por 24 horas para garantizar que no permanezcan trazas de los solventes. Cuando la muestra presenta un peso constante, por diferencia másica del recipiente se obtiene la masa de sal presente en la solución saturada. Se realizaron 3 ensayos por cada prueba de solubilidad (a diferentes composiciones). Al igual que Pinho y Macedo (2002) el cálculo de la desviación estándar determinó la calidad de los resultados en las pruebas.

Para comprobar la reproducibilidad del experimento, se llevaron a cabo pruebas de solubilidad del sulfato de sodio en solución de agua-etanol a diferentes composiciones y se compararon con los datos reportados por Seidell (1919). La Figura 2.8 muestra que los datos experimentales obtenidos en laboratorio son muy similares a los obtenidos por Seidell (1919) y que la bondad del ajuste con el modelo UNIQUAC ext. es muy buena.

Como era de esperarse, para los 5 casos mostrados en la Figura 2.8, la adición del etanol cambia notablemente la solubilidad del sulfato de sodio. El mayor cambio de pendiente en la solubilidad de la sal se puede apreciar en el rango de 0-0.3 en composición másica de etanol. Para una composición de 0.5 másica de etanol se garantiza que el sulfato de sodio es prácticamente insoluble. Así mismo, existe una gran diferencia en el cambio de solubilidad del sulfato de sodio cuando se varía la temperatura, especialmente en el intervalo de 15-35°C. La solubilidad de la sal aumenta a medida que se incrementa la temperatura, aunque para este caso el cambio no es pronunciado a temperaturas superiores a los 35°C.

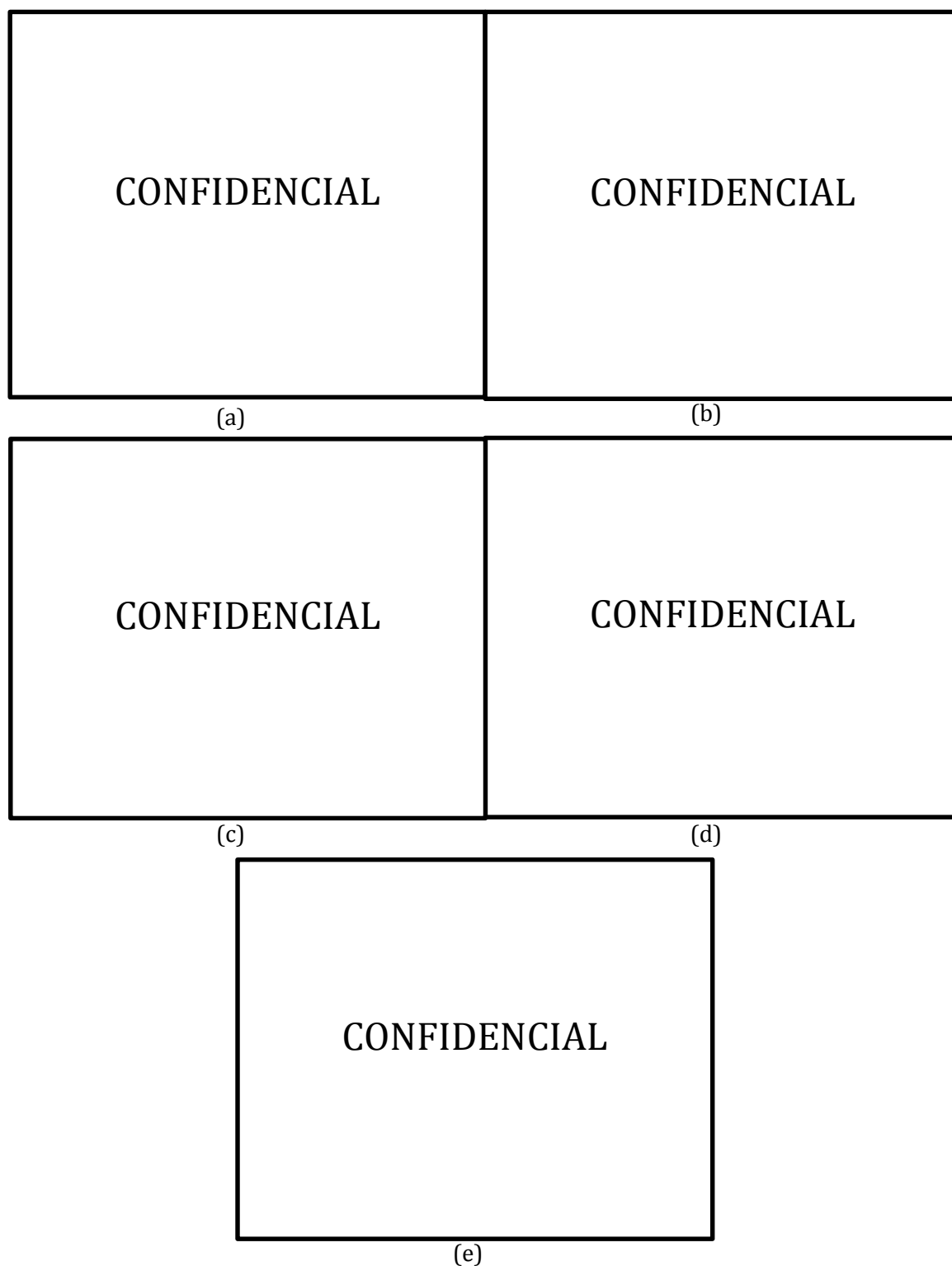


Figura 2.8 Solubilidad de Na_2SO_4 en mezcla agua-etanol en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes temperaturas (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 36°C y (e) 45°C. Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se indican por la siglas JCOT (Juan Carlos Ojeda Toro)

Debido a que en el modelo de UNIQUAC ext. no existen los parámetros de interacción entre el ion H^+ y el etanol, para el desarrollo de esta tesis fue necesario recalcular los parámetros de interacción de todas especies presentes, incluyendo a los mencionados anteriormente para el caso del ESL.

Los parámetros de interacción entre las especies fueron estimados mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$OBJ = \sum_{p=1}^{N_{ESL}} \left[w \left(x_{sal,p}^{cal} - x_{sal,p}^{exp} \right) \right]^2 \quad (2.98)$$

donde w es el factor de peso (tiene un valor de 10 para ESL, Thomsen *et al.*, 1996) y x es la solubilidad de la sal. El número de equilibrios sólido-líquido depende de la cantidad de pruebas de solubilidad realizadas a diferentes condiciones (metodología experimental). La función objetivo se minimizó con el método simplex de Nelder-Mead, el cual se encuentra disponible en el comando *fminsearch* de Matlab®. En la Tabla 2.1 y Tabla 2.2 se muestran los parámetros de interacción u_{ij}^0 y u_{ij}^T del modelo UNIQUAC ext. óptimos para que el error o la función objetivo sean mínimos. Para un total de 42 parámetros de interacción de energía ajustados, la desviación absoluta promedio (calculada mediante la ecuación (2.97)) tiene aproximadamente un valor de 5.35%, lo cual confirma la bondad del ajuste.

Tabla 2.1 Parámetros u_{ij}^0 ajustados del ESL (Na_2SO_4 -HCl-EtOH- H_2O)

	H_2O	H^+	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	$EtOH$
H_2O	6.7282e-2					
H^+	46.2901	-3.9962e-3				
Na^+	726.0828	-15.7073	4.2183e-2			
Cl^-	1202.8215	309.2131	457.2019	8568.3685		
SO_4^{2-}	546.5791	4.1617	1469.3957	1932.1377	1256.5747	
$EtOH$	467.0689	-53.9258	554.9013	8767.8857	1717.7793	1358.6597

Tabla 2.2 Parámetros u_{ij}^T ajustados del ESL (Na_2SO_4 -HCl-EtOH- H_2O)

	H_2O	H^+	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	$EtOH$
H_2O	4.3392e-5					
H^+	-9.0106	-9.3193e-2				
Na^+	-16.0530	-16.7632	2.3410e-2			
Cl^-	20.6628	-5.8658e-1	45.2981	69.6175		
SO_4^{2-}	38.1862	10.3795	32.1049	-1.9064e-1	3.1131	
$EtOH$	26.2890	-5.5788e-2	5.9110e-2	313.5725	64.4461	-3.5439e-3

Los órdenes de magnitud de los nuevos parámetros de interacción son muy similares a los usados en el modelo original de UNIQUAC ext. (Thomsen *et al.*, 1996; Thomsen *et al.*, 2004). En la Figura 2.9 y Figura 2.10 se muestra la bondad del ajuste de los nuevos parámetros de interacción usando el modelo de UNIQUAC ext.

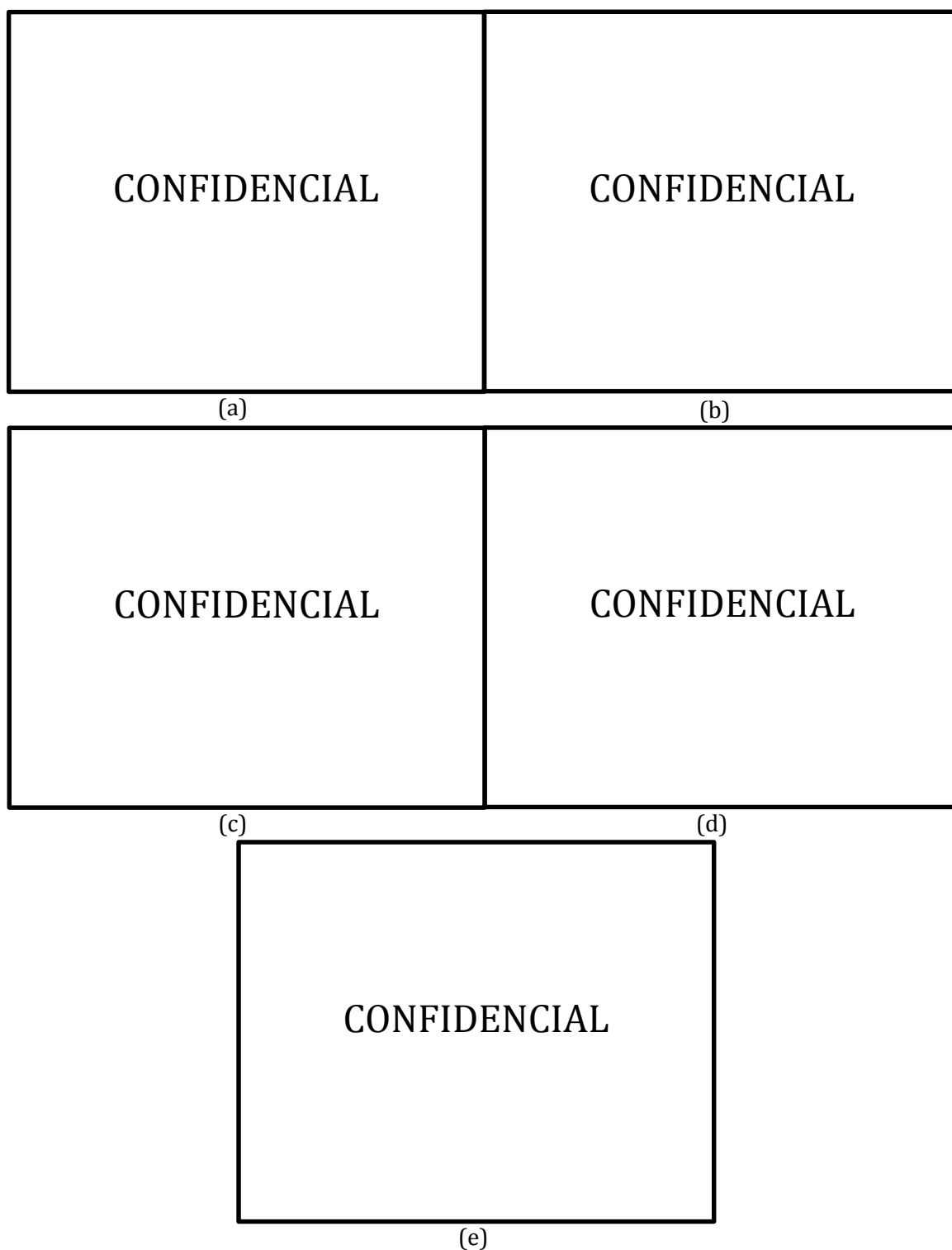


Figura 2.9 Solubilidad de Na_2SO_4 en mezcla agua-etanol y en presencia de ácido clorhídrico en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes concentraciones de ácido a 25°C (a) 0.2 m, (b) 0.4 m, (c) 0.6 m, (d) 0.8 m y (e) 1.0 m

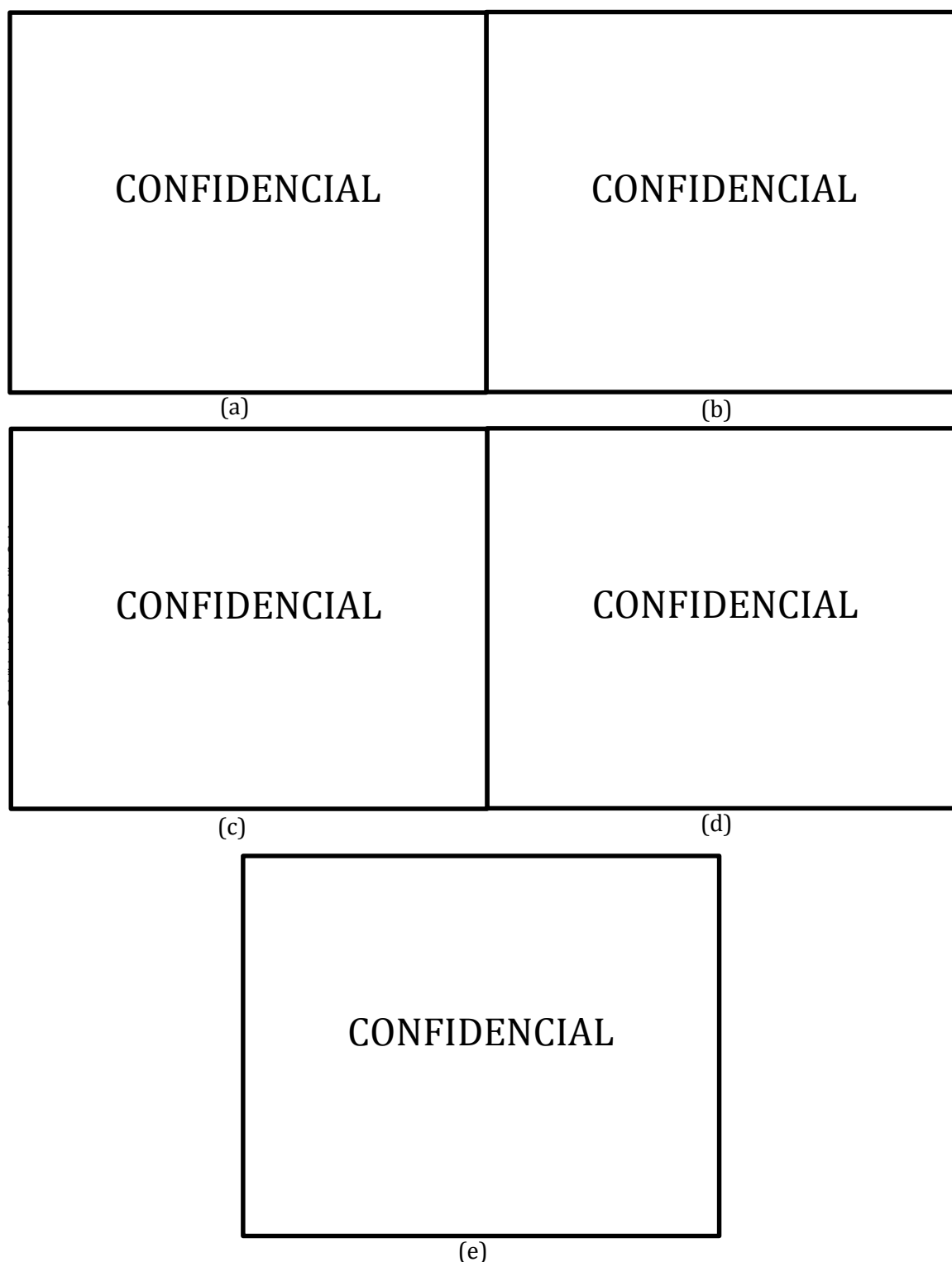


Figura 2.10 Solubilidad de Na_2SO_4 en mezcla agua-etanol y en presencia de ácido clorhídrico en función de la composición másica de etanol libre de sal a diferentes concentraciones de ácido a 35°C (a) 0.2 m, (b) 0.4 m, (c) 0.6 m, (d) 0.8 m y (e) 1.0 m

Se puede observar que la pendiente de solubilidad del sulfato de sodio no es tan pronunciada cuando se incrementa la composición de etanol, a comparación de los sistemas sin presencia de ácido. Por lo cual se puede inferir que la presencia del ácido clorhídrico influye en el cambio de solubilidad de la sal. Cabe resaltar que la inclusión de las especies H^+ y Cl^- generan nuevas interacciones y es la principal razón por la cual el ESL se altera.

Para una temperatura de $25^\circ C$ (Figura 2.9), en el intervalo de concentración de 0.2-0.4 molal de HCl y de 0-0.05 en composición másica de etanol, la solubilidad de sulfato de sodio disminuye en comparación de los resultados sin presencia ácido clorhídrico (Figura 2.8). Para concentraciones de ácido superiores a 0.4 molal la solubilidad de la sal siempre es mayor que la solubilidad de la prueba sin ácido, para cualquier composición de etanol.

Por otro lado, para una temperatura de $35^\circ C$ (Figura 2.10), en el intervalo de 0.2-1.0 molal de HCl y de 0-0.25 en composición másica de etanol, la solubilidad de sulfato de sodio es menor a comparación de la prueba sin presencia ácido clorhídrico. Para composiciones mayores de 0.25 másico en etanol, la solubilidad de la sal siempre es mayor que la solubilidad de la prueba sin ácido, para concentración de ácido.

En la Figura 2.11 se muestra el diagrama ternario de las curvas de residuo de destilación para el sistema HCl-EtOH- H_2O a diferentes composiciones de alimentación. Los parámetros de interacción de las especies (u_{ij}^0 y u_{ij}^T), los parámetros de volumen y área superficial (r_i y q_i) y los coeficientes de la constante de Henry (h_1 , h_2 , h_3 y h_4) utilizados para el cálculo del equilibrio líquido-vapor del sistema HCl-EtOH- H_2O fueron tomados de Ibarra (2011), quien los ajustó de datos experimentales, mediante el modelo de UNIQUAC ext. a una presión de 585 mm de Hg.

Tabla 2.3 Parámetros u_{ij}^0 ajustados del ELV HCl-EtOH- H_2O (Ibarra, 2011)

	H_2O	H^+	Cl^-	EtOH
H_2O	0			
H^+	-478.6944	0		
Cl^-	1523.3900	5172.4151	2214.8100	
EtOH	496.8000	165.2700	1650	624

Tabla 2.4 Parámetros u_{ij}^T ajustados del ELV HCl-EtOH- H_2O (Ibarra, 2011)

	H_2O	H^+	Cl^-	EtOH
H_2O	0			
H^+	0.4072	0		
Cl^-	14.6310	394.7281	14.4360	
EtOH	0.2820	-0.5895	14.3200	0

Tabla 2.5 Parámetros r_i y q_i ajustados del ELV HCl-EtOH-H₂O (Ibarra, 2011)

	r_i	q_i
H ₂ O	0.9200	1.4000
H ⁺	6.5870e-6	2.1711
Cl ⁻	11.7613	6.8785
EtOH	5.8800	5.8800

Tabla 2.6 Parámetros de la constante de Henry para ELV HCl-EtOH-H₂O (Ibarra, 2011)

h1	h2	h3	h4
37.9304	-15491.33	-0.03512	1.8686

CONFIDENCIAL

Figura 2.11 Diagrama ternario de las curvas de residuo para una destilación simple del sistema HCl-EtOH-H₂O (UNIQAC ext.)

En la Figura 2.11 se puede observar como las curvas de residuo generan una separatriz dividiendo el diagrama en dos regiones. En la inferior, se define un punto inestable, que corresponde al azeótropo binario (etanol-agua) de punto mínimo de ebullición (a 71.51°C) y un punto estable, donde se unen y convergen las dos regiones y que corresponde al azeótropo binario entre el agua y el ácido clorhídrico (de punto máximo de ebullición: 100.01°C). Ahora, en la región superior, las curvas convergen desde un punto con alta concentración de HCl hasta el azeótropo agua-HCl. Para asegurar la máxima separación de las especies involucradas (hasta los azeótropos) la composición de alimentación debe estar en la región inferior.

2.7 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, el modelo termodinámico UNIQUAC ext. es el que mejor predice las características termodinámicas (equilibrios de fases SL y LV) del sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$.

Por otro lado, también se pudo establecer que una composición másica de alimentación del antisolvente (etanol) de 0.5 garantiza que tanto la solubilidad de cloruro de sodio sea lo suficientemente alta para que se lleve a cabo la disociación de los iones como que la solubilidad de sulfato de sodio sea lo suficientemente baja para que se lleve a cabo su precipitación.

3. CINÉTICA DE LA REACCION PARA LA PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO

Contenido

	PÁG.
3. CINÉTICA DE LA REACCION PARA LA PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO	49
Resumen	50
3.1 Introducción	51
3.2 Cinética de la Reacción	51
3.2.1 Reactor Batch Adiabático	53
3.2.2 Determinación de la Constante Cinética	55
3.2.3 Relación entre el calor de reacción y el calor sensible de la mezcla.....	56
3.3 Metodología Experimental.....	57
3.3.1 Montaje Experimental	57
3.3.2 Procedimiento Experimental.....	58
3.4 Análisis y Resultados.....	60
3.4.1 Análisis Numérico de los Datos.....	64
3.5 Conclusiones.....	70

Resumen

En este capítulo se describe la metodología teórica y experimental utilizada para la obtención de datos cinéticos del proceso reactivo en fase líquida entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico, en presencia de etanol, para producir sulfato de sodio y ácido clorhídrico. Se midió el rendimiento de sulfato de sodio. La caracterización del producto final (cristal sólido) se realizó mediante pruebas de difracción de rayos X. Los parámetros cinéticos se determinaron mediante el ajuste no lineal de los datos experimentales a una expresión cinética propuesta. La simulación de un reactor batch, a diferentes condiciones de operación, utilizando la ley de velocidad ajustada, demuestra la calidad del ajuste obtenido.

3.1 Introducción

Determinar la cinética de una reacción química consiste en medir su velocidad de reacción y encontrar una expresión que relacione dicha velocidad con las variables experimentales. Se ha demostrado experimentalmente que la velocidad de reacción depende principalmente de la temperatura y de las concentraciones de las especies involucradas. En reacciones gaseosas, la presión es otro factor importante que influye en la velocidad de reacción.

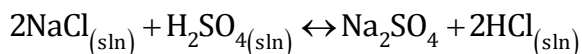
Dependiendo de la naturaleza de la reacción, la cinética se puede clasificar como homogénea (la reacción se lleva a cabo en una sola fase) o heterogénea (la reacción se lleva a cabo en más de una fase). Las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en presencia de un catalizador (sólido), el cual modifica la energía de activación e incrementa la velocidad de reacción. Conocer detalladamente las etapas de una reacción puede proporcionar la información suficiente para proponer el mecanismo de reacción adecuado.

La cinética de una reacción permite dimensionar el reactor, además de evaluar el comportamiento y el avance de la reacción con respecto a las variables independientes como el tiempo (reactor batch) o la longitud (reactor continuo, PFR).

El principal objetivo de este capítulo de la tesis es determinar los parámetros cinéticos de la reacción (ley de velocidad) en fase acuosa entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico en presencia de un agente antisolvente (etanol), para la producción simultánea de sulfato de sodio y ácido clorhídrico. Para tal fin, se aplicó la metodología propuesta por López (2011), tanto en el desarrollo experimental, como en el posterior análisis de los datos.

3.2 Cinética de la Reacción

La reacción en fase acuosa (homogénea) entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico, en presencia de etanol, para producir sulfato de sodio y ácido clorhídrico se puede representar así:



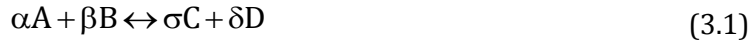
Hasta donde se ha podido constatar, en la literatura abierta no se encuentra información sobre la cinética de este sistema reactivo.

En un trabajo previo, López (2011) implementó un método termométrico para determinar los parámetros cinéticos de procesos de cristalización reactiva. Este permite relacionar la elevación de la temperatura debido a la energía liberada por la reacción (entalpía de reacción) con el consumo o reducción de la concentración de los reactivos. Para tal fin, utiliza

un sistema aislado (adiabático-cerrado) que asegura que el cambio de temperatura medido es ocasionado únicamente por la entalpía de reacción. Los balances de materia y energía se acoplan para obtener una expresión en la cual se indica la dependencia que tiene la variación de la temperatura con el cambio de concentraciones de los reactivos en un tiempo determinado. A continuación se presenta más detalladamente la base de este método.

Para determinar la cinética de una reacción, normalmente se usan los antecedentes de la misma, para generar mecanismos de reacción y con ellos proponer modelos o ecuaciones de leyes de velocidad. Por otra parte mediante pruebas experimentales a escala laboratorio se obtienen datos que posteriormente se utilizan para el ajuste de los parámetros cinéticos al modelo propuesto.

En la literatura comúnmente se encuentran modelos de ecuaciones de velocidad para reacciones en fase líquida en función de las concentraciones de reactivos y/o productos. Por ejemplo, para la reacción:



una expresión de la ley de velocidad de reacción podría tener la siguiente forma:

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.2)$$

donde k es la constante de velocidad, α y β son los órdenes de reacción de A y B respectivamente, la suma de α y β es llamado orden global de la reacción. La velocidad de reacción a su vez es, para un proceso batch a volumen constante, el cambio de la concentración de la sustancia con respecto al tiempo. Para el caso de la velocidad de reacción de A:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (3.3)$$

y reemplazando la ecuación (3.2) en la (3.3) se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (3.4)$$

La dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura se expresa mediante la ley de *Arrhenius* (Fogler, 2005).

$$\ln k(T) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln A_0 \quad (3.5)$$

donde E es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases ideales y A_0 es un factor de frecuencia. En esta expresión se muestra la dependencia lineal entre el logaritmo de k y el inverso de la temperatura. La constante específica puede determinarse experimentalmente llevando a cabo la reacción a diferentes temperaturas.

Para la obtención de datos experimentales, el caso más simple se presenta cuando las condiciones del sistema reaccionante permiten medir directamente los cambios de concentración de reactivos y productos con respecto al tiempo (métodos volumétricos, gravimétricos, cromatográficos, etc.). De lo contrario, para tener conocimiento acerca del avance de la reacción se debe involucrar la variabilidad de una propiedad física/intensiva (pH, conductividad, temperatura, etc.) que esté íntimamente relacionada con el cambio de concentraciones de los componentes (López, 2011).

3.2.1 Reactor Batch Adiabático

El balance de materia para un reactor Batch adiabático tiene la forma:

$$\frac{dN_i}{dt} = v_i (-r_A) V_R \quad (3.6)$$

donde N es el número de moles, v es el coeficiente estequiométrico, r es la velocidad de reacción, V_R es el volumen del reactor y t es el tiempo.

A su vez, el balance de energía para el mismo reactor es:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{rxn}(T))(-r_A V_R)}{\sum N_i C_{p_i}} \quad (3.7)$$

donde ΔH_{rxn} es la entalpía de reacción y C_p es la capacidad calorífica.

Combinando los dos balances anteriores y la ley de velocidad (ecuación (3.2)) se obtiene:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_{rxn}(T)}{C_{p_{sln}}} \left(\frac{k(T) C_A^\alpha C_B^\beta}{C_{A0}} \right) \quad (3.8)$$

Esta expresión se puede simplificar aún más considerando los métodos de velocidad inicial y velocidad máxima. Estos métodos se basan en medir un cambio inicial o máximo en la temperatura, el cual puede relacionarse con las velocidades de reacción inicial y máxima como se muestra respectivamente en las ecuaciones (3.9) y (3.10).

$$-r_{A0} \equiv f \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_0 \right] \quad (3.9)$$

$$-r_{Amax} \equiv f \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{max} \right] \quad (3.10)$$

La técnica de velocidad inicial se basa en dejar la concentración inicial de uno de los reactivos constante y variar en diferentes pruebas la concentración del otro reactivo (Fogler 2005; López, 2011). Para el caso que la concentración de A se mantenga constante y la concentración de B variable, la expresión (3.8) se puede re-escribir como sigue:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_0 = \frac{k_{t=0} \left[-\Delta H_{rxn} (T_0) \right] C_{B0}^{\beta}}{C_{p_{sln}}} C_{A0}^{\alpha-1} \quad (3.11)$$

Linealizando la ecuación (3.11) se obtiene:

$$\log_{10} \left(\frac{dT}{dt} \right)_0 = \log_{10} (C_1) + (\alpha - 1) \log_{10} (C_{A0}) \quad (3.12)$$

donde:

$$C_1 = \frac{k_{t=0} \left[-\Delta H_{rxn} (T_0) \right] C_{B0}^{\beta}}{C_{p_{sln}}}$$

Por lo tanto, el coeficiente cinético α se puede determinar con una serie de valores del cambio de temperatura (con respecto al tiempo) al inicio de la reacción en función de la concentración inicial del componente A.

Así mismo, para el caso en el que la concentración de B se mantiene constante y la concentración de A variable, una forma linealizada de la expresión (3.8) que permite determinar el coeficiente cinético β corresponde con la ecuación (3.13).

$$\log_{10} \left(\frac{dT}{dt} \right)_0 = \log_{10} (C_2) + \beta \log_{10} (C_{B0}) \quad (3.13)$$

donde:

$$C_2 = \frac{k_{t=0} \left[-\Delta H_{\text{rxn}}(T_0) \right] C_{A0}^{\alpha-1}}{Cp_{\text{sln}}}$$

El principio del método de la velocidad máxima es similar al de las velocidades iniciales, solo que supone que el incremento de temperatura entre el inicio y el máximo se comporta aproximadamente lineal (teorema del valor medio). Con esta simplificación se puede inferir que la aceleración de la velocidad de reacción al inicio es aproximadamente igual a la desaceleración de la velocidad de reacción al final. Por lo tanto:

$$\log_{10} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{max}} \cong \log_{10} \left(\frac{dT}{dt} \right)_0 \quad (3.14)$$

Con esto queda al descubierto una expresión con la cual se pueden calcular los parámetros cinéticos en función del cambio de elevación de temperatura y de las concentraciones iniciales de los reactantes. Así, en función de la concentración inicial de A se tiene que:

$$\log_{10} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{max}} \cong \log_{10}(C_1) + (\alpha - 1) \log_{10}(C_{A0}) \quad (3.15)$$

Análogamente, en función de la concentración inicial de B se obtiene:

$$\log_{10} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{max}} \cong \log_{10}(C_2) + \beta \log_{10}(C_{B0}) \quad (3.16)$$

3.2.2 Determinación de la Constante Cinética

Para sistemas iónicos, es común expresar la constante cinética de la reacción en función de la temperatura y de la concentración de alimento (*v.g.*, del cloruro de sodio) tal y como se muestra en las ecuaciones (3.17) y (3.18) (López, 2011).

$$k(T, C_{A0}) = A_0 \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (3.17)$$

$$A_0 = k_{c1} \ln(C_{A0}) + k_{c2} \quad (3.18)$$

Para determinar la energía de activación E y las constantes cinéticas k_{c1} y k_{c2} , se puede utilizar un método de minimización multiparamétrica (método simplex de Nelder-Mead) que tiene como función objetivo la norma de los errores experimentales al cuadrado. Este método se encuentra disponible en el software de MatLab® con el comando *fminsearch*. Así, para este trabajo, la función objetivo será de la forma:

$$\min_x \|f(x)\|^2 = \min_x \left[f_1(x)^2 + f_2(x)^2 + \dots + f_n(x)^2 \right] \quad (3.19)$$

donde $f_i(x) = T_{ei} - T_{ci}$, T_{ei} son los valores de temperatura experimentales y T_{ci} son los valores de temperatura calculados con la correlación.

3.2.3 Relación entre el calor de reacción y el calor sensible de la mezcla

Como la reacción se lleva a cabo en un reactor adiabático (sistema cerrado y aislado), el calor generado por la reacción será igual al calor sensible absorbido por la mezcla reactiva. Es decir:

$$M_{sln} \int_{T_0}^{T_f} C_{p_{sln}} dT = M_A^0 (-\Delta H_{rxn}) \quad (3.20)$$

Se supone que el cambio de la capacidad calorífica de la mezcla reactiva con respecto a la temperatura es despreciable (para los intervalos de temperatura experimentales), entonces:

$$M_{sln} C_{p_{sln}} \Delta T = M_A^0 (-\Delta H_{rxn}) \quad (3.21)$$

Y reorganizando la ecuación (3.21) se obtiene:

$$\frac{(-\Delta H_{rxn})}{C_{p_{sln}}} = \frac{M_{sln} \Delta T}{M_A^0} \quad (3.22)$$

Así, la relación entre el calor de reacción y la capacidad calorífica de la mezcla se puede determinar fácilmente con los resultados de cada prueba experimental (se necesita la masa total de la mezcla, la masa inicial de cloruro de sodio y el cambio neto de la temperatura). Como cada experimento se realizó por triplicado, para seleccionar adecuadamente los valores representativos de cada uno de ellos, se empleará el coeficiente de distribución normal de probabilidades (ver Apéndice III).

3.3 Metodología Experimental

3.3.1 Montaje Experimental

Se preparó un montaje a nivel de laboratorio que permita detectar los cambios de temperatura a través del tiempo y su recolección en forma digital (ver Figura 3.1).

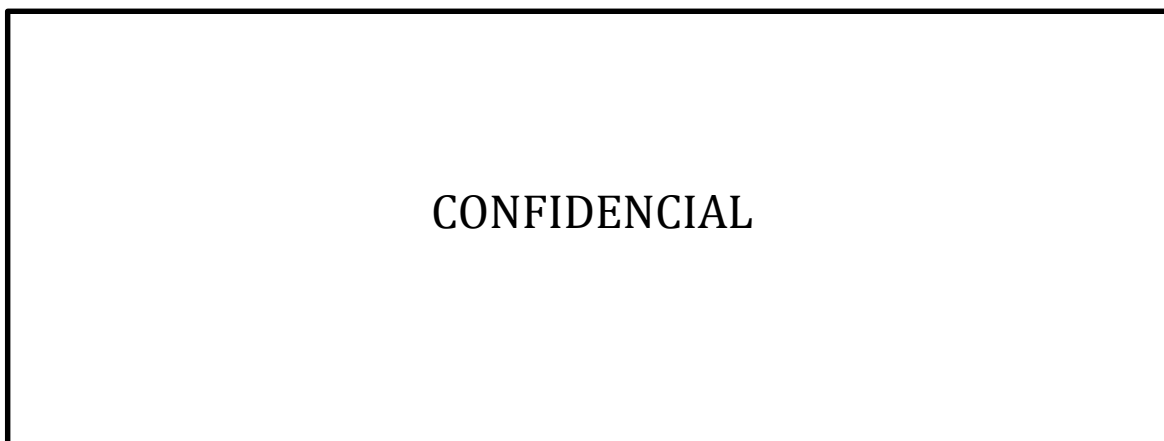


Figura 3.1 Esquema del montaje experimental para la implementación del método termométrico (adaptado de López, 2011)

El montaje consta de las siguientes partes: un inyector de ácido sulfúrico, un reactor batch adiabático con agitador magnético externo (placa), un sensor de temperatura LM35 (sensor de tipo semiconductor) para percibir el cambio de temperatura, una tarjeta de adquisición de datos (LabJack tipo U12) la cual transforma las señales enviadas por el sensor a datos digitales de salida a un computador o unidad final de almacenamiento. La obtención de datos se realiza utilizando una interface programada en MatLab® y con ayuda del complemento *eanalogin* construido por la empresa de instrumentación LabJack, que crea un puente de compatibilidad entre el hardware externo y el software. Este permite leer, filtrar, interpretar y almacenar los datos progresivamente.

3.3.2 Procedimiento Experimental

En la Tabla 3.1 se presenta la matriz del esquema experimental planteado para este estudio y en la Tabla 3.2 las soluciones preparadas.

Tabla 3.1 Matriz de esquema experimental; A = NaCl y B = H₂SO₄.

CONFIDENCIAL

Tabla 3.2 Preparación de soluciones; A = NaCl y B = H₂SO₄.

CONFIDENCIAL

Todas las soluciones tienen como solvente la mezcla de etanol/agua (50% másico). Las soluciones de cloruro de sodio se preparan y se llevan a un baño termostático para acondicionar su temperatura (ver Tabla 3.1). Posteriormente se cargan al reactor adiabático y se colocan en constante agitación. Después de un tiempo prudencial para la estabilidad del sensor (100 s) se inyecta la solución de ácido sulfúrico para dar comienzo a la reacción. Se desprecian los efectos

del calor de mezclado debido a que la composición de la mezcla de solventes es igual para ambas soluciones y además estos se encuentran en mayor proporción en cada una de ellas.

Se obtienen datos de tiempo y temperatura para la realización de los termogramas. Cada prueba se hace por triplicado. En los casos A y C la reacción se lleva a cabo en el punto de saturación del cloruro de sodio en la mezcla de solventes etanol/agua (25°C). Por lo tanto, para tener conocimiento de este estado se calculó el equilibrio sólido-líquido entre la sal y la mezcla de solventes (Figura 3.2), utilizando el método de UNIQUAC ext. (Capítulo 2).

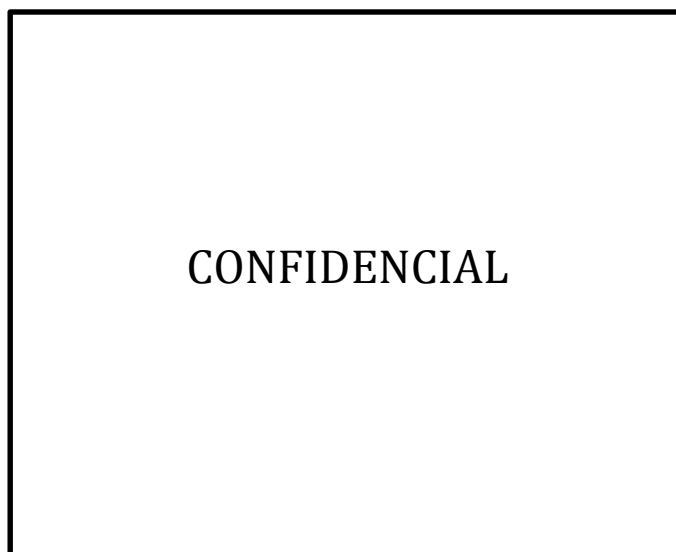


Figura 3.2 Solubilidad de NaCl, experimental (Pinho *et al.*, 1996) y calculada (UNIQUAC ext.) en la mezcla de solventes (agua-etanol) a T=298.15 K

Así, por ejemplo, para una fracción másica de 0.5 de etanol libre de sal se tiene una solubilidad de 1.6192 mol de NaCl/kg de solvente a una temperatura de 25°C

$$S_{\text{NaCl}} = 1.6192 \frac{\text{mol NaCl}}{\text{kg solvente}} \cdot 58.40 \frac{\text{g NaCl}}{\text{mol NaCl}} = 94.5613 \frac{\text{g NaCl}}{\text{kg solvente}}$$

La densidad de la mezcla etanol/agua (50% másico) a 25°C se determinó experimentalmente y tiene un valor de 0.90985 g/ml:

$$S_{\text{NaCl}} = 1.6192 \frac{\text{mol NaCl}}{\text{kg solvente}} \cdot \frac{1 \text{ kg solvente}}{1000 \text{ g solvente}} \cdot 0.90985 \frac{\text{g solvente}}{\text{ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 1.47 \text{ M}$$

3.4 Análisis y Resultados

Una muestra de los termogramas obtenidos para los tres tipos de ensayos experimentales programados (Tabla 3.1) se presentan en la Figura 3.3 (los termogramas completos se presentan en el Apéndice I).

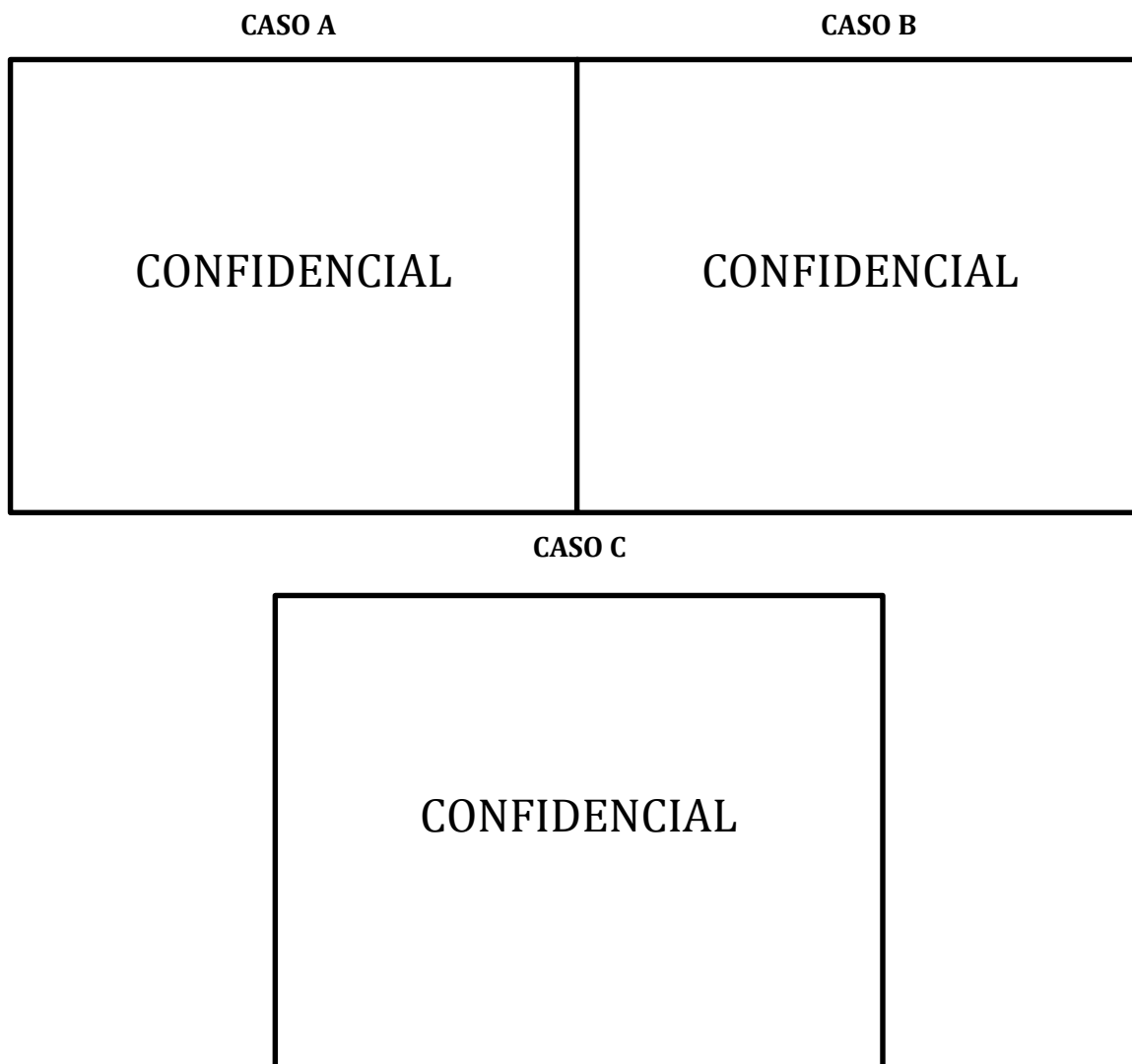


Figura 3.3 Muestra de los termogramas experimentales para los Casos A, B y C de la Tabla 3.1.
Prueba 1: o, Prueba 2: o, Prueba 3: o.

De la Figura 3.3 se puede observar que los experimentos son reproducibles. Las trayectorias alcanzan un máximo de temperatura muy rápidamente y se mantienen estables por un tiempo considerable. En los casos mostrados, la elevación de temperatura es del orden de los 3 °C. Sin embargo, esta puede variar según las condiciones experimentales. Los valores obtenidos de los termogramas se resumen, para cada caso, en la Tabla 3.3,

Tabla 3.4 y la

Tabla 3.5.

Tabla 3.3. Resumen Caso A

Caso	C_{A0}	C_{B0}	T_0	V_{Total}	ΔT
a.1	0.50 M	1.5 M	25°C	58.33 ml	1.20°C
a.2	0.75 M			62.50 ml	1.86°C
a.3	1.00 M			66.67 ml	2.00°C
a.4	1.25 M			70.83 ml	2.05°C

Tabla 3.4 Resumen Caso B

Caso	C_{A0}	C_{B0}	T_0	V_{Total}	ΔT
b.1	1.47 M	1.0 M	25°C	86.75 ml	3.00°C
b.2		1.5 M		74.50 ml	2.45°C
b.3		2.0 M		68.38 ml	2.05°C
b.4		3.0 M		62.25 ml	1.73°C

Tabla 3.5 Resumen Caso C

Caso	C_{A0}	C_{B0}	T_0	V_{Total}	ΔT
c.1	1.47 M	1.5 M	16 °C	74.50 ml	3.80°C
c.2			20 °C		3.45°C
c.3			25 °C		2.45°C
c.4			30 °C		2.00°C

Se puede inferir que a medida que se incrementa la concentración de cloruro de sodio (por debajo del punto de saturación) aumenta el cambio de la temperatura del sistema (se favorece la reacción), debido a que el sistema acuoso no se encuentra completamente saturado, entre más reactivo se tenga (iones en soluciones) mayor será la formación del producto. En el punto de saturación del cloruro de sodio, la reacción se favorece a bajas concentraciones de ácido sulfúrico, esto debido a que en un sistema acuoso saturado la reacción entre iones se lleva a cabo si existe el suficiente volumen (espacio) para que los mismos puedan interactuar. Se puede concluir que la reacción se favorece a temperaturas relativamente bajas, debido al carácter exotérmico de la reacción.

A cada ensayo experimental realizado se le midió su rendimiento. Este se define como la relación entre la cantidad de sulfato de sodio obtenida experimentalmente y la cantidad de

sulfato de sodio esperada estequiométricamente, para cierta cantidad de cloruro de sodio alimentada. Se realizó un promedio entre los ensayos por triplicado para determinar la cantidad de sulfato de sodio obtenida en cada caso. La Figura 3.4 muestra los rendimientos alcanzados en las pruebas. Para todos los casos se obtuvieron rendimientos superiores al 98%. También se observa que en las pruebas llevadas a cabo en el punto de saturación del cloruro de sodio (B.1-C.1) se obtienen los mayores rendimientos de sulfato de sodio. El rendimiento del caso C.3 es igual al del caso C.2.

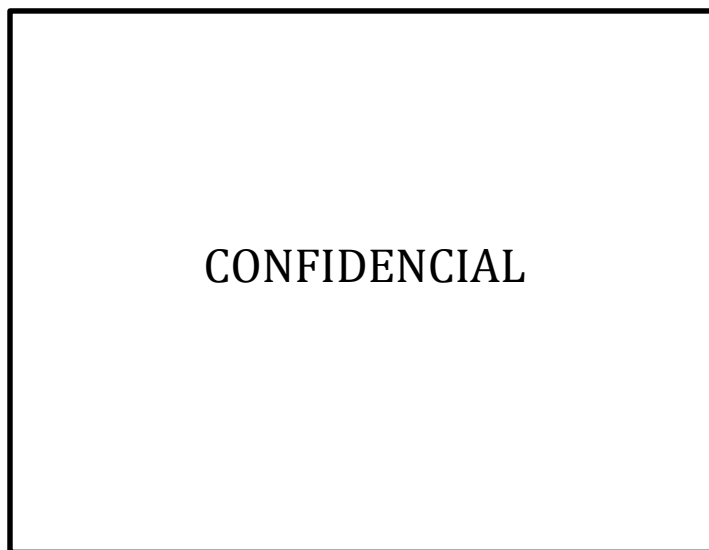


Figura 3.4 Rendimiento de sulfato de sodio

Así mismo, cada uno de los ensayos se caracterizó utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD de sus siglas en inglés). Los difractogramas fueron comparados con los patrones disponibles en el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) incluyendo, entre otras, las siguientes sales NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NaHSO_4 , NaHSO_3 , $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Los difractogramas obtenidos para cada caso se muestran en la Figura 3.5 y se comparan con los cuatro picos de mayor intensidad del patrón de difracción del Na_2SO_4 (archivo JCPDS: 36-0397).

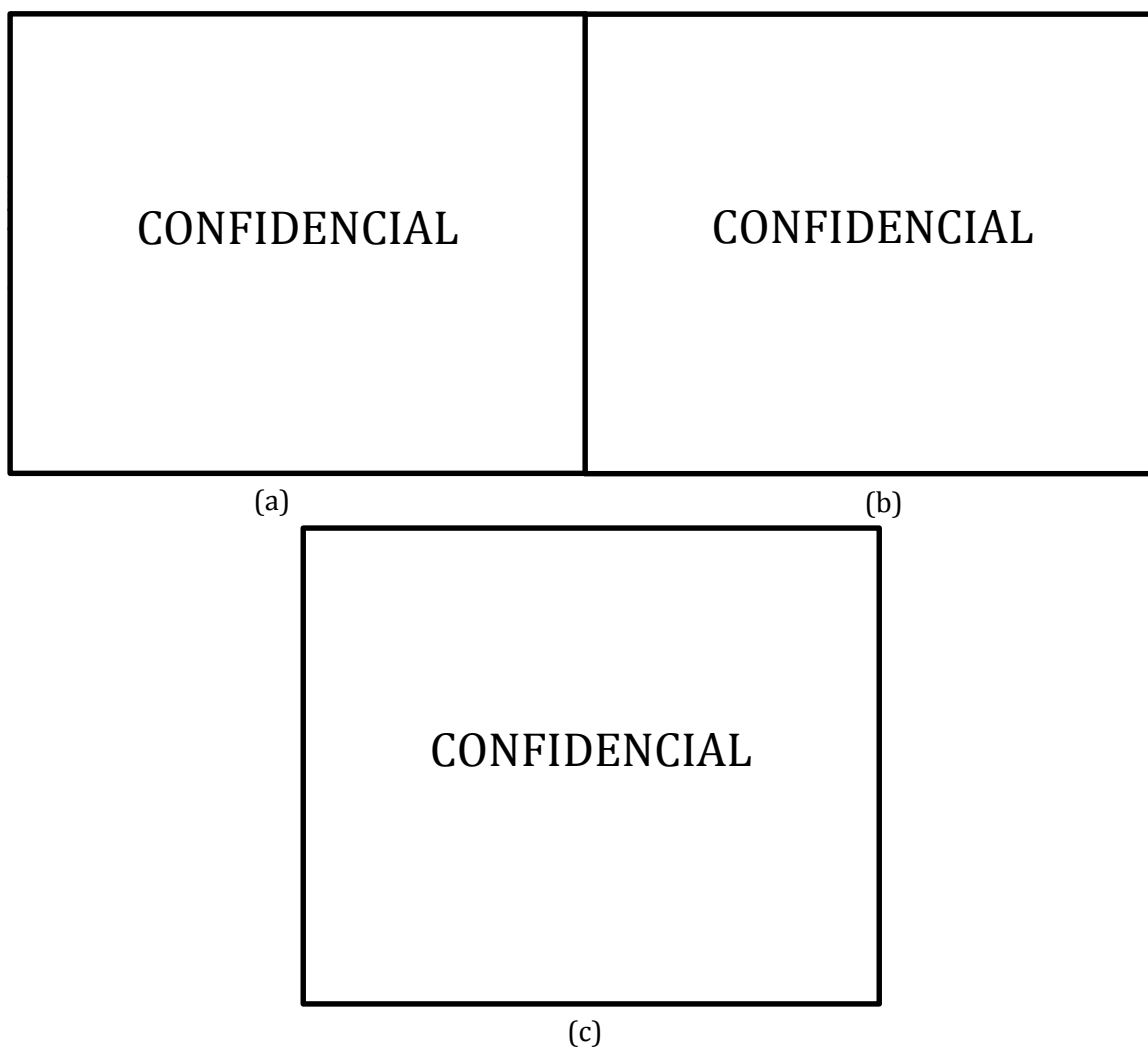


Figura 3.5 Difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos en las pruebas reactivas planeadas para el estudio cinético. (a) Caso A, (b) Caso B y (c) Caso C. Los símbolos corresponden al patrón de difracción del Na_2SO_4 (archivo JCPDS: 36-0397)

En la Figura 3.5 se observa que, en todos los casos, los picos de mayor intensidad corresponden con los del patrón de Na_2SO_4 . No se detectó correspondencia con ninguna otra de las sales analizadas. Esto permite inferir que el compuesto obtenido corresponde con el sulfato de sodio y que el proceso reactivo es muy selectivo. Sin embargo, es de anotar que en algunos de los casos los picos de difracción de las muestras se encuentran un poco desplazados a valores levemente superiores de 2θ . Variaciones en el contenido de humedad de la muestra al momento de ser analizada explican este comportamiento, tal como lo hiciera en detalle los estudios de Linnow *et al.* (2006). Ellos demostraron cómo la variación del contenido de humedad puede hidratar el sulfato de sodio como se muestra en la Figura 3.6.

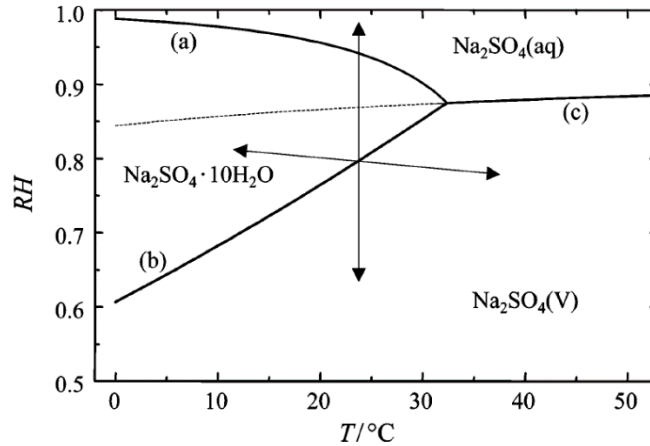


Figura 3.6 Diagrama de fase RH/T de $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ con (a) equilibrio de delicuescencia-cristalización de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) equilibrio de hidratación-deshidratación, y (c) equilibrio de delicuescencia-cristalización de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ con brazo metaestable (línea punteada) y RH y temperatura inducidos por el mecanismo de reacción (flechas) (tomado de Linnow *et al.*, 2006)

El incremento en la humedad relativa hidrata el $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ para convertirlo en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (equilibrio entre $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, línea b de la Figura 3.6). El aumento de la humedad relativa genera el equilibrio correspondiente a la delicuescencia de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ para obtener $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ (línea a de la Figura 3.6). El aumento de la temperatura, para los dos casos anteriores, genera el equilibrio de delicuescencia-cristalización de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{V})$ (línea c de la Figura 3.6).

3.4.1 Análisis Numérico de los Datos

Con el fin de utilizar el método de ajuste de datos propuesto, es necesario determinar la temperatura a la cual ocurre el máximo cambio de la misma y, posteriormente, el valor de la temperatura inicial (inicio de la reacción). Se definió como función objetivo el mejor ajuste de los datos experimentales resultante de utilizar la función *spline* de MatLab®. Esta se minimizó para determinar la temperatura inicial y se debe cumplir que la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo sea cero, para un tiempo anterior al máximo. La Figura 3.7 presenta un ejemplo para el ajuste de los tres parámetros. Los datos completos se presentan en el Apéndice II.

Ajuste cinético para el NaCl - Caso a.1.

CONFIDENCIAL	CONFIDENCIAL
--------------	--------------

Ajuste cinético para el H₂SO₄ - Caso b.1.

CONFIDENCIAL	CONFIDENCIAL
--------------	--------------

Ajuste de la constante cinética - Caso c.1.

CONFIDENCIAL	CONFIDENCIAL
--------------	--------------

Figura 3.7 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con la función spline de MatLab®). Se señalan temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura

En la Figura 3.7, los puntos de color rojo en el gráfico izquierdo de cada caso representan la temperatura inicial y la máxima temperatura alcanzada por el sistema reactivo. De igual manera, los puntos rojos que aparecen en el gráfico derecho de cada figura representan la temperatura inicial a la cual se lleva a cabo la reacción. Como se dijo anteriormente, la derivada de la temperatura con respecto al tiempo en este punto es igual a cero, la línea continua de color rojo representa el cero de la derivada de la temperatura. El punto azul en el gráfico izquierdo de cada caso en la Figura 3.7 representa la temperatura en la cual ocurre el máximo cambio de la misma, esto se puede ver mejor con el valor numérico máximo de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo (punto azul del gráfico derecho de cada figura).

En la Figura 3.8 se muestra, en base logarítmica, el ajuste lineal del cambio de temperatura con respecto al tiempo vs la concentración inicial de cloruro de sodio y ácido sulfúrico. Los puntos negros y la línea continua azul representan el método de velocidad máxima experimental y con el ajuste lineal, respectivamente. Las estrellas negras y la línea continua roja representan el método de velocidad inicial experimental y con el ajuste lineal, respectivamente. Se puede observar que los dos métodos se ajustan muy bien a una línea recta, pero para determinar los coeficientes cinéticos α y β se seleccionó el método que tenga el más alto coeficiente de correlación. Los resultados se presentan en la Tabla 3.6 y Tabla 3.7.

CONFIDENCIAL	CONFIDENCIAL
--------------	--------------

Figura 3.8 Ajuste lineal para la determinación del coeficiente cinético del NaCl (Izquierda) y del H_2SO_4 (Derecha)

En las Tablas 3.7 y 3.8 se muestra los resultados obtenidos de los ajustes. Tanto para el NaCl como para el H_2SO_4 , los coeficientes de correlación más elevados se obtuvieron con el método de velocidad inicial 0.9260 y con el método de velocidad máxima 0.9339, respectivamente. Así, se define que el valor de α es de 1.4072 y el de β es de -1.7464.

Tabla 3.6 Ajuste lineal y coeficiente cinético del cloruro de sodio

Parámetro	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0$	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$
R^2	0.9260	0.6012
α	1.4072	1.4401
$\log_{10}(C_1)$	-1.9851	-0.8886
C_1	0.0103	0.1292

Tabla 3.7 Ajuste lineal y coeficiente cinético del ácido sulfúrico

Parámetro	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0$	$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max}$
R^2	0.7585	0.9339
β	-1.5568	-1.7464
$\log_{10}(C_2)$	-2.2972	-1.3879
C_2	0.0050	0.0409

Los parámetros cinéticos k_{c1} , k_{c2} y $-E/R$ se determinan con la ayuda de un método de minimización multiparamétrica (método simple de Nelder-Mead), el cual se encuentra disponible como función en el software de MatLab® (*fminsearch*).

Con los órdenes de reacción encontrados mediante los métodos de velocidad inicial y velocidad final, y con los parámetros cinéticos encontrados con el comando *fminsearch* de MatLab®, se realiza una simulación del reactor batch, en la cual se obtienen datos de la temperatura de reacción en función del tiempo a ciertas condiciones, estos últimos se comparan con los datos experimentales. Sin embargo, numéricamente la simulación del reactor no se ajusta al termograma experimental. Por lo que se propone otro tipo solución matemática, este se basa en suponer estequiométricos los órdenes de reacción y ajustar numéricamente los demás parámetros cinéticos con el comando *lsqnonlin* (disponible en MatLab®), el cual resuelve problemas de mínimos cuadrados no lineales. De esta manera se definen los nuevos parámetros cinéticos.

En la Tabla 3.8 se encuentran disponibles los parámetros cinéticos de la ley de velocidad propuesta para este sistema reactivo.

Tabla 3.8 Parámetros cinéticos de la ley de velocidad

CONFIDENCIAL

En la Figura 3.9 se muestra la simulación del reactor batch realizada con la ley de velocidad de reacción ajustada a las diferentes condiciones experimentales. Esta se lleva a cabo con la solución simultánea de los balances de materia y energía (ecuaciones (3.6) y (3.8)). Las secciones (a), (b) y (c) muestran la dependencia que tiene la elevación de la temperatura con respecto a la concentración de alimentación de cloruro de sodio, concentración de alimentación de ácido sulfúrico y temperatura de alimentación de la mezcla, respectivamente. Bajo estas condiciones se puede inferir que los parámetros cinéticos de la ley de velocidad se ajustan muy bien a los datos experimentales. Para el caso C las temperaturas iniciales fueron normalizadas a una sola temperatura, para poder observar claramente la variación de cada una de ellas.

Además, en la Figura 3.10 se muestra la comparación entre la velocidad de reacción experimental y la velocidad de reacción calculada con el ajuste, para los casos A y C, en los cuales se varía la concentración inicial de cloruro de sodio y la temperatura de alimento. Se puede observar que la gráfica de paridad se ajusta muy bien a una línea recta de 45 grados, por lo que nuevamente se verifica los valores de los parámetros cinéticos.

CONFIDENCIAL

(a) Caso A: Cambio en la concentración de alimento NaCl.

CONFIDENCIAL

(b) Caso B: Cambio en la concentración de alimento H_2SO_4 .

CONFIDENCIAL

(c) Caso C: Cambio en la temperatura de alimento.

Figura 3.9 Simulación del reactor batch (ley de velocidad calculada) y datos experimentales

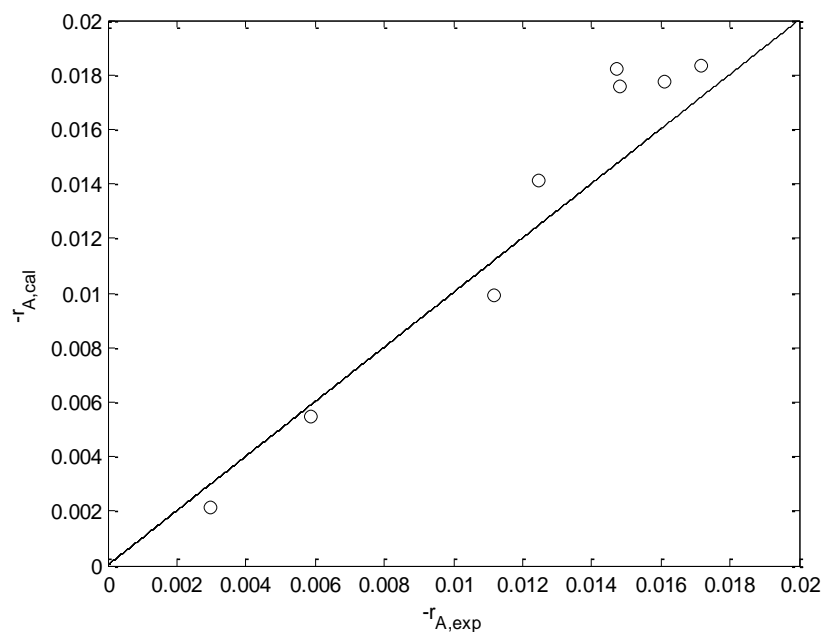


Figura 3.10 Gráfica de paridad entre la velocidad de reacción calculada (con la ley ajustada) y velocidad de reacción experimental.

3.5 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas se puede inferir que la metodología experimental usada es apropiada y reproducible. Así mismo, se puede decir que la ley de velocidad calculada mediante el ajuste no lineal corresponde muy bien a los datos experimentales. Además, los resultados de las pruebas de caracterización XRD comprueban que el producto final obtenido corresponde al sulfato de sodio (producto deseado).

4. SÍNTESIS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO MEDIANTE CRISTALIZACIÓN REACTIVA

Contenido

	PÁG.
4. SÍNTESIS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE SULFATO DE SODIO MEDIANTE CRISTALIZACIÓN REACTIVA.....	71
Resumen	72
4.1 Introducción	73
4.2 Síntesis de la cristalización reactiva.....	73
4.2.1 Capacidad de producción	73
4.2.2 Diseño del reactor (PFR)	74
4.2.3 Esquema reacción-separación.....	75
4.2.4 Diseño del separador sólido-líquido (Centrífuga)	77
4.2.5 Diseño de la columna de destilación.....	79
4.3 Proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva	90
4.4 Análisis económico	92
4.4.1 Mercado (materia prima y productos)	92
4.4.2 Costos fijos.....	93
4.4.3 Costos de operación.....	94
4.4.4 Potencial económico y coeficiente de retorno.....	95
4.5 Conclusiones.....	96

Resumen

En este capítulo se presenta el proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva. Para esto, se diseñó un reactor continuo isotérmico (PFR), el cual garantiza la máxima conversión de reactivos. También, se propone una configuración reacción-separación apropiada para la extracción de los productos, usando los diagramas de fases sólido-líquido desarrollados en el Capítulo 2. Para separar el sulfato de sodio de la solución se propone una centrifuga de canasta cónica, mientras que para la recuperación de solventes y la extracción del subproducto (ácido clorhídrico) se diseñó una columna de destilación usando el diagrama de curvas de residuo de destilación (ELV) calculadas en el Capítulo 2. Finalmente se realiza un análisis económico preliminar para determinar la viabilidad del proceso.

4.1 Introducción

Una de las principales áreas de estudio de la Ingeniería Química se ocupa del diseño o síntesis de procesos. En general, este consiste en proponer y concebir alternativas para el desarrollo de diagramas de procesos en los cuales se lleven a cabo la transformación de una materia prima a un producto en específico. A medida que el proceso de diseño avanza, las diferentes alternativas se deben evaluar y comparar bajo criterios operacionales, económicos, ambientales, etc. para después seleccionar la más viable (Jiménez, 2003). Algunos aspectos importantes que se deben tener en cuenta al momento de generar alternativas son: definir las reacciones involucradas, definir y establecer la distribución de unidades, diseñar sistemas de separación, diseñar sistemas con integración de energía, tener en cuenta criterios de seguridad y analizar posibles problemas ambientales. Aplicando la filosofía de Intensificación de Procesos al caso específico de producción de sulfato de sodio, se seleccionó la cristalización reactiva como una buena alternativa debido a que mediante esta, se puede obtener un alto rendimiento del producto deseado, el subproducto se puede extraer mediante procesos de separación convencionales y cumpliendo con las especificaciones requeridas, se obtiene total recuperación de los solventes, el proceso no necesita temperaturas elevadas y es ecológicamente viable (no se generan residuos tóxicos).

A continuación se presenta la síntesis del proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva. Para ello inicialmente se propone definir una capacidad de producción de sulfato de sodio según las necesidades internas en Colombia.

4.2 Síntesis de la cristalización reactiva

Para la síntesis de un proceso de cristalización reactiva se tienen en cuenta las etapas descritas en el Capítulo 1 (Figura 1.3). Para la producción de sulfato de sodio, se acoplan las etapas 1 y 2 para el diseño del esquema de reacción-separación.

4.2.1 Capacidad de producción

La capacidad de producción de la planta corresponde al 10% de las importaciones totales de sulfato de sodio a Colombia reportadas en el 2012 (ver Capítulo 1). Idealmente se tiene en cuenta un proceso continuo que trabaja las 24 horas del día y los 365 días del año. Para tal fin se necesitan 1057.2 kg/h de cloruro de sodio y 887.2 kg/h de ácido sulfúrico. Cabe resaltar que aunque la ley de velocidad de la reacción se determinó con el modelo de un reactor batch, este es análogo al modelo del reactor tubular (tiempo de reacción \approx tiempo de residencia).

4.2.2 Diseño del reactor (PFR)

Para controlar la elevación de temperatura debido a la liberación de energía de la reacción exotérmica y además incrementar la conversión, se propone el diseño de un reactor PFR isotérmico, en el cual se garantiza una temperatura constante de la mezcla reactiva a 25°C (se utiliza agua a 18°C como medio refrigerante). Los balances de materia y energía del reactor quedan de la siguiente manera:

$$\frac{dC_i}{dz} = \left(\frac{A_c}{v} \right) v_i (-r_A) \quad (4.1)$$

donde v representa al flujo volumétrico de la solución, A_c es el área transversal del reactor y z la longitud del reactor.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\left[(-\Delta H_{rxn}(T))(-r_A) - Ua(T - T_c) \right] A_c}{F_T C_{p_{sln}}} \quad (4.2)$$

donde U es el coeficiente global de transferencia de calor (para este caso tiene un valor aproximado de 1200 W/m²K; Kakaç y Liu, 2002), a representa la relación área/volumen del reactor (como el reactor tiene una geometría cilíndrica entonces $a = 4/D$), T_c es la temperatura del medio refrigerante (la cual cambia con la longitud del reactor) y F_T es el flujo molar total.

Para calcular el flujo másico necesario y el cambio de temperatura con la longitud del agua de refrigeración, adicionalmente se debe resolver su balance de energía. En contracorriente este tiene la forma:

$$\frac{dT_c}{dz} = \frac{Ua(T - T_c)A_c}{m_c C_{p_c}} \quad (4.3)$$

donde m_c es el flujo másico y C_{p_c} el calor específico del medio refrigerante. La temperatura del agua de refrigeración a la salida es igual a la temperatura de la mezcla reactiva.

Como el flujo volumétrico de entrada al reactor es relativamente grande (aproximadamente 4.25 L/s), se propone el diseño de un reactor multitubular (similar a los intercambiadores de calor). Con un diámetro interno de coraza de 1.8 m y con un diámetro interno de los tubos de 1.81 in. Para una acomodación triangular con una separación de tubo de 2.2 in (centro a centro) se necesitarían 871 tubos (Kakaç y Liu, 2002).

Resolviendo simultáneamente los balances de materia y energía (ecuaciones (4.1)-(4.3)) se puede obtener la conversión y los perfiles de concentraciones de los componentes

involucrados con respecto a la longitud del reactor (Figura 4.1). En ambos casos se puede observar que el cambio de reactivos a productos es mucho más pronunciado en los primeros 5 m del reactor debido a la espontaneidad de la reacción, después se asintotiza a la unidad. Para una longitud de 15 m se obtiene una conversión aproximada del 96%, suficientemente buena como para asumir la conversión completa de los reactivos.

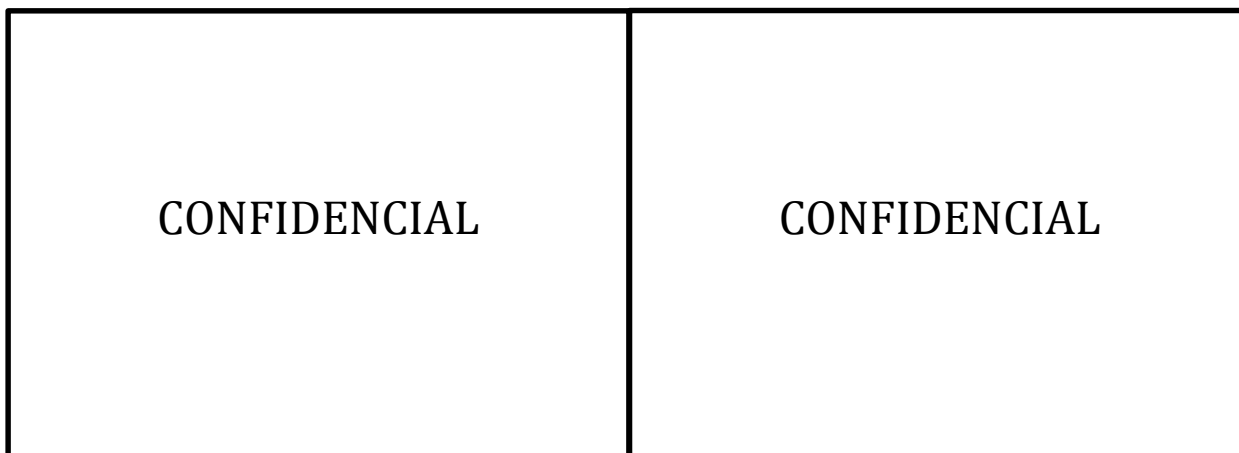


Figura 4.1 Conversión y perfiles de concentración en el reactor PFR isotérmico

Dado que el reactor es isotérmico, no existe un perfil de temperatura de la mezcla reactiva (la ecuación (4.2) es igual cero a cualquier longitud de reactor) y la temperatura de alimentación se mantiene constante durante toda la longitud del reactor.

La selección de las condiciones de entrada óptimas al reactor se llevó a cabo mediante la maximización de la concentración de ácido clorhídrico después de la reacción, en la cual se obtuvieron mejores resultados con las condiciones del Caso B.4 (Capítulo 3: 1.47M de NaCl, 3M de H_2SO_4 y 25°C).

4.2.3 Esquema reacción-separación

Para el diseño del esquema de reacción-separación hay que retomar los diagramas de fases con electrolitos. En la Figura 4.2 se muestra un resumen de los equilibrios sólido-líquido (Capítulo 2) del sistema final $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$.

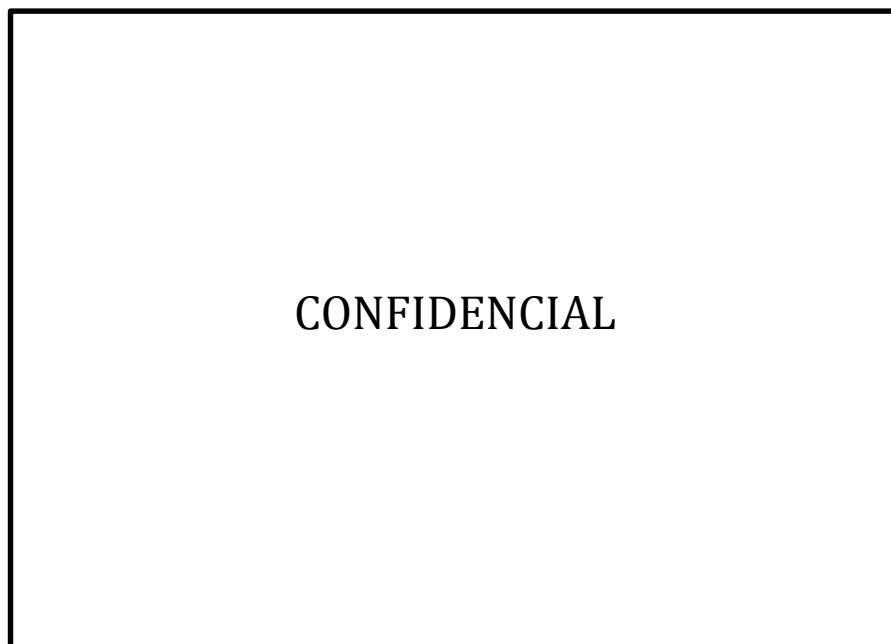


Figura 4.2 Diagramas de fases sólido-líquido del sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-HCl-EtOH-H}_2\text{O}$. Círculos: datos experimentales de Seidell (1919), cuadrados: datos experimentales de esta tesis, triángulo: perfil del reactor.

Condiciones de cada curva:

- | | |
|---|--|
| A. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 0 m, 25°C; | B. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 0 m, 35°C, |
| C. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 0.2 m, 25°C; | D. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 1 m, 25°C, |
| E. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 0.2 m, 35°C; | F. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 1 m, 35°C, |
| G. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 1.2741 m, 20°C; | H. ESL $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-EtOH-H}_2\text{O}$, HCl = 1.2741m, 25°C. |

El valor de concentración de ácido clorhídrico de 1.2741 molal corresponde a la concentración final de ácido después de la reacción (el extremo final del perfil del reactor representa esta concentración). De la Figura 4.2 se puede observar que para una temperatura de 25°C y una concentración final de ácido de 1.2741 molal (reactor isotérmico, Figura 4.1), el perfil de solubilidad (línea H) se encuentra por encima de la concentración de la sal, lo que quiere decir que el sulfato de sodio es completamente soluble a estas condiciones. Si la temperatura se reduce a 20°C sucede lo contrario, el perfil de solubilidad se encuentra por debajo de la concentración de sulfato de sodio, por lo tanto la sal comienza a precipitar (se presenta el equilibrio sólido-líquido). Pero el cambio de solubilidad por disminución de temperatura no es lo suficientemente pronunciado como para que la sal de sulfato de sodio se precipite en su totalidad y se separe de la solución final. Por esto adicionalmente se propone incrementar la composición másica de antisolvente (65% másico de etanol en la mezcla de solventes), la cual garantiza que la solubilidad de sulfato de sodio es prácticamente nula.

Por lo tanto, la configuración reacción-separación presenta la siguiente secuencia: primero se lleva a cabo la reacción (reactor PFR isotérmico), luego se reduce la temperatura de la solución final a 20°C (mediante un intercambiador de calor), después se incrementa la composición másica de antisolvente (65% másico de etanol) en la mezcla de solventes

(mezclador) para que se presente el equilibrio sólido-líquido y finalmente la sal de sulfato de sodio se separa de la solución (mediante un separador sólido-líquido). También se puede proponer que el aumento de composición de antisolvente se realice antes del enfriamiento, para no obtener problemas de incremento de solubilidad debido al mezclado de las corrientes a diferentes temperaturas. Casos similares fueron estudiados por Wibowo y Ng (2000), quienes muestran cómo la variación de la temperatura y la composición de solventes (incluso la adición de nuevos solventes) generan regiones en las cuales se pueden obtener los componentes puros.

Para la reducción de temperatura de la solución se propone un intercambiador de calor de coraza y tubos. Para las condiciones del proceso, se determinó un área de intercambio de 22.26 m^2 , un diámetro interno de coraza de 0.5398 m y un diámetro externo de tubo de 2 in . Para una acomodación triangular con una separación de tubo de 2.5 in (centro a centro) se necesitan 61 tubos.

4.2.4 Diseño del separador sólido-líquido (Centrífuga)

Debido a la alta conversión de la reacción (96-98%), se supone que la transformación de reactivos a productos es total y únicamente se obtiene sulfato de sodio y ácido clorhídrico.

Para separar la sal (sulfato de sodio) de la solución final se utiliza una centrífuga de cesta cónica, como la que se muestra en la Figura 4.3.

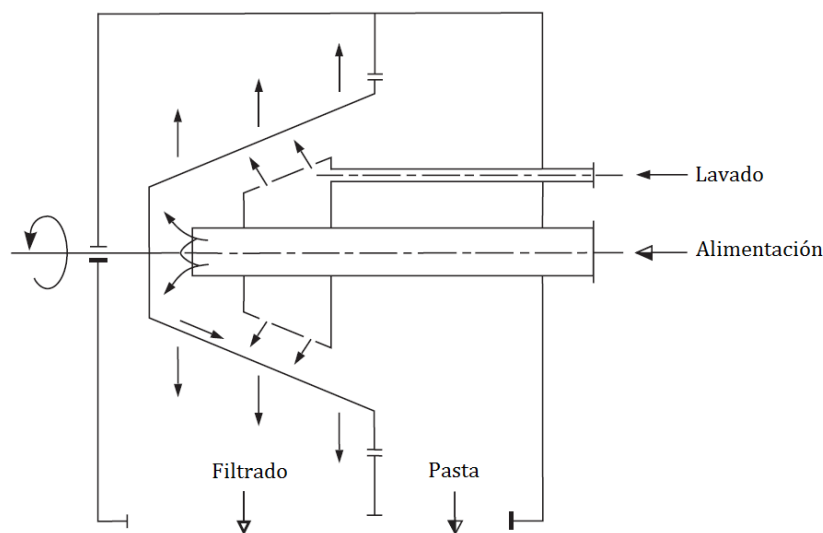


Figura 4.3 Centrífuga de canasta cónica (adaptado de Svarovsky, 2000)

Este tipo de centrífuga cuenta con una canasta en forma de cono perforada con un determinado tamaño (dado por el diámetro mínimo de partícula a filtrar), la cual según su orientación puede rotar horizontal o verticalmente. El alimento de la suspensión (en este caso la solución sobresaturada) se lleva a cabo desde el lado ancho hacia el lado angosto del cono. Usualmente el ángulo del cono es lo suficientemente grande para que la pasta supere la fricción

con el material del cono y finalmente se deposite (Svarovsky, 2000; Tarleton y Wakeman, 2007).

Para una alimentación aproximada de 21.1 ton/h de suspensión se necesita una centrífuga de 1m de diámetro y un ángulo de 20°, con una velocidad del rotor de 2000 rpm (la cual se puede variar de 900 a 3000 rpm). La potencia de la centrifuga es del orden de 44.8 kW. El tamaño de las perforaciones (filtro) debe ser menor al diámetro de partícula del sulfato de sodio en su forma cristalina. El producto de la filtración y centrifugación continua es una pasta de sal con un bajo porcentaje de humedad (aproximadamente 4%) (Svarovsky, 2000; Tarleton y Wakeman, 2007).

En Rushton *et al.* (1996) y en McCabe *et al.* (2004) existen bases para el diseño riguroso de estos equipos de separación sólido-líquido (filtración con centrífugas). También en la literatura se encuentra disponible el desarrollo matemático, para el diseño específico de una centrífuga con filtro cónico (Bizard *et al.*, 2013).

Si se requiere un menor porcentaje de humedad, se propone una etapa adicional, que consiste en el secado de la sal.

Debido a que la humedad en la sal es muy baja, se desprecia la pérdida de materia del filtrado. Posteriormente el filtrado que contiene agua-etanol-ácido clorhídrico ingresa a una columna de destilación para la recuperación de los solventes (agua y antisolvente) y la obtención de un ácido con alto valor agregado como subproducto (ácido clorhídrico).

4.2.5 Diseño de la columna de destilación

En la Figura 4.4 se presenta el diagrama esquemático de una etapa en equilibrio para el diseño de una columna destilación con mezcla multicomponente ($H_2O-EtOH-HCl$).

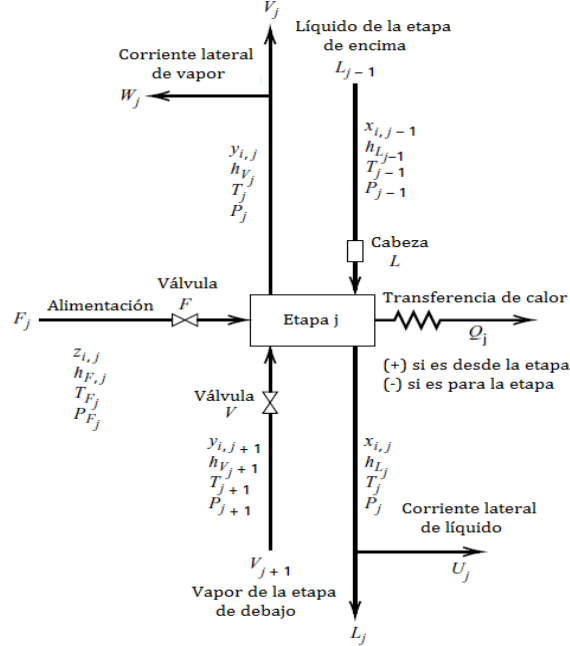


Figura 4.4 Diagrama esquemático de una etapa en equilibrio de una columna de destilación (adaptado de Seader *et al.*, 2011)

Se consideran las siguientes suposiciones: (1) el equilibrio de fases (ELV) se alcanza en cada etapa de la columna, (2) no existe reacción química, (3) el arrastre de las gotas de líquido en el vapor y la obstrucción de las burbujas de vapor en el líquido son insignificantes (Seader *et al.*, 2011).

En la etapa j ingresa un flujo molar F_j en una o dos fases, con una composición molar $z_{i,j}$ del componente i (fracción molar), a una temperatura T_{F_j} , a una presión P_{F_j} y con su correspondiente entalpía molar total h_{F_j} (Figura 4.5). Para el caso de estudio se supone que la presión es constante en todas etapas de la columna y tiene un valor de 585mm de Hg.

L y V son el flujo molar de líquido y vapor, respectivamente. Mientras que U y W son las corrientes laterales de salida de líquido y vapor, respectivamente. Q representa el calor de transferencia de calor y en una columna de destilación convencional se presenta en el condensador (+) y en el rehornador (-).

En la Figura 4.5 se muestra el diagrama general de una columna de destilación, en el cual cada una de las etapas tiene el máximo número de variables posibles (caso hipotético). Se

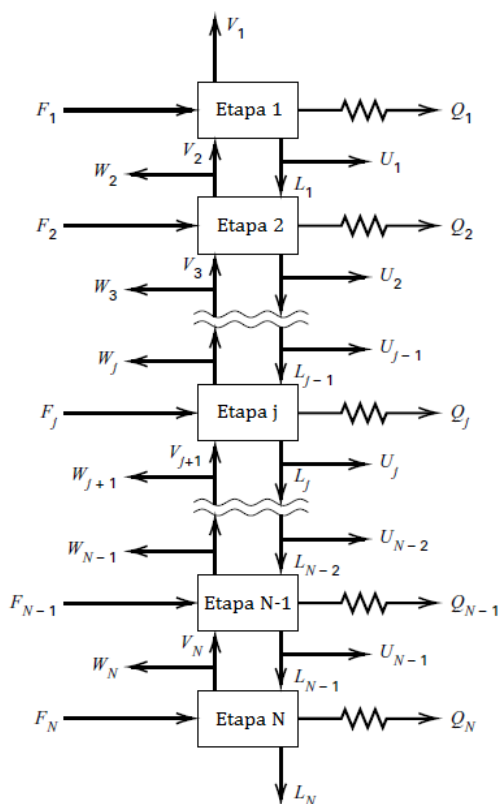


Figura 4.5 Diagrama general de una columna de destilación (adaptado de Seader *et al.*, 2011)

Cabe mencionar que esta metodología toma al condensador como la primera etapa del proceso y al rehervidor como la última. A partir de la Figura 4.5 se obtienen las siguientes ecuaciones:

1. M ecuaciones-Balance de materia por componente (C ecuaciones por etapa)

$$\mathbf{M}_{i,j} = \mathbf{L}_{j-1} \mathbf{x}_{i,j-1} + \mathbf{V}_{j+1} \mathbf{y}_{i,j+1} + \mathbf{F}_j \mathbf{z}_{i,j} - (\mathbf{L}_j + \mathbf{U}_j) \mathbf{x}_{i,j} - (\mathbf{V}_j + \mathbf{W}_j) \mathbf{y}_{i,j} = 0 \quad (4.4)$$

- ## 2. Ecuaciones- Equilibrio de fases por componente (C ecuaciones por etapa)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} = 0 \quad (4.5)$$

Donde $K_{i,j}$ es la relación de equilibrio.

- ### 3. Ecuaciones-Sumatoria de las fracciones molares (una por etapa)

$$\left(S_y\right)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (4.6)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (4.7)$$

4. H ecuaciones-Balance de energía (una por etapa)

$$H_j = L_{j-1}h_{L_{j-1}} + V_{j+1}h_{V_{j+1}} + F_jh_{F_j} - (L_j + U_j)h_{L_j} - (V_j + W_j)h_{V_j} - Q_j = 0 \quad (4.8)$$

Donde la energía potencial y cinética son despreciables.

Un balance de materia global puede sustituir alguna de las ecuaciones (4.6) o (4.7). Este se deriva de la combinación de las ecuaciones (4.6) o (4.7), $\sum_j z_{i,j} = 1.0$ y la ecuación (4.4) sobre

los C componentes y sobre las etapas 1 a j para dar

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (4.9)$$

Por lo general $K_{i,j} = K_{i,j} \{T_j, P_j, x_j, y_j\}$, $h_{V_j} = h_{V_j} \{T_j, P_j, y_j\}$ y $h_{L_j} = h_{L_j} \{T_j, P_j, x_j\}$ donde x_j y y_j son vectores de las fracciones molares de los componentes en las corriente que abandonan la etapa j.

Una columna de N etapas (ver Figura 4.6) es representada por $N(2C+3)$ ecuaciones y $[N(3C+10)+1]$ variables. Si N, F_j , $z_{i,j}$, T_{F_j} , P_{F_j} , P_j , U_j , W_j y Q_j son especificados, entonces el modelo es representado por $N(2C+3)$ ecuaciones algebraicas simultáneas en $N(2C+3)$ variables desconocidas, comprendidas por $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, L_j , V_j y T_j . Donde las ecuaciones M, E y H son no lineales.

Para facilitar la resolución simultánea de las ecuaciones, se propone convertir las M ecuaciones en lineales mediante el algoritmo de la matriz tridiagonal y resolverlas por eliminación Gaussiana a través del algoritmo de Thomas (Seader *et al.*, 2011).

Por lo tanto las M ecuaciones se modifican sustituyendo la ecuación (4.5) en (4.4) para eliminar y . Y sustituyendo la ecuación (4.9) en (4.4) para eliminar L . El cálculo de las variables eliminadas se puede realizar más adelante.

Para cada componente i y para cada etapa j se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (4.10)$$

Donde

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1, \quad 2 \leq j \leq N \quad (4.11)$$

$$B_j = - \left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j) K_{i,j} \right], \quad 1 \leq j \leq N \quad (4.12)$$

$$C_j = V_{j+1} K_{i,j+1}, \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (4.13)$$

$$D_j = -F_j Z_{i,j}, \quad 1 \leq j \leq N \quad (4.14)$$

Con $x_{i,0} = 0$, $V_{N+1} = 0$, $W_1 = 0$ y $U_N = 0$ como se muestra en la Figura 4.6. Se puede observar que se ha suprimido el subíndice i en los términos A , B , C y D .

Si las M ecuaciones modificadas son agrupadas por componente, se pueden escribir como una serie de ecuaciones de matriz tridiagonal, una por componente. Donde la variable de salida de cada ecuación matriz es x_i de la etapa correspondiente.

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ x_{i,N-2} \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ D_{N-2} \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

Las constantes B_j y C_j para cada componente solo dependen de las variables T y V supuestas, si los valores de la relación de equilibrio (K) no dependen de la composición. De lo contrario, estos valores se deben estimar.

Mediante el algoritmo de Thomas se puede resolver la matriz tridiagonal (4.15) y determinar los valores de x_i para cada componente en cada etapa. El método de Thomas implementado en este trabajo se explica en el Apéndice IV. Sin embargo, para resolver este sistema se necesitan los valores de $K_{i,j}$, los cuales son dependientes de la composición. Por lo tanto estos son estimados de la siguiente manera: primero se supone los valores de composición en la fase líquida x_i ; luego, mediante el equilibrio líquido-vapor (descrito en la

sección 2.5) se calculan las composiciones en la fase vapor y_i y finalmente se calculan los $K_{i,j}$. Cabe resaltar que para el sistema de estudio (H₂O-EtOH-HCl) las relaciones de equilibrio de los solventes se calculan como $K_{i,j} = y_{i,j} / x_{i,j} = \gamma_i P_i^{\text{sat}} / P$, mientras que para el electrolito volátil como $K_{\text{HCl},j} = H_j / P_j$, donde H_j y P_j son la constante de Henry y la presión total en la etapa j , respectivamente. Ahora es necesario suponer los valores de temperatura T_j (temperatura de burbuja) y flujo molar de vapor V_j en cada etapa e implementar un método iterativo que sea capaz de corroborar estas suposiciones. Se propone el algoritmo del punto de burbuja de Wang & Henke (Seader *et al.*, 2011) el cual consiste en las siguientes etapas (Figura 4.6):

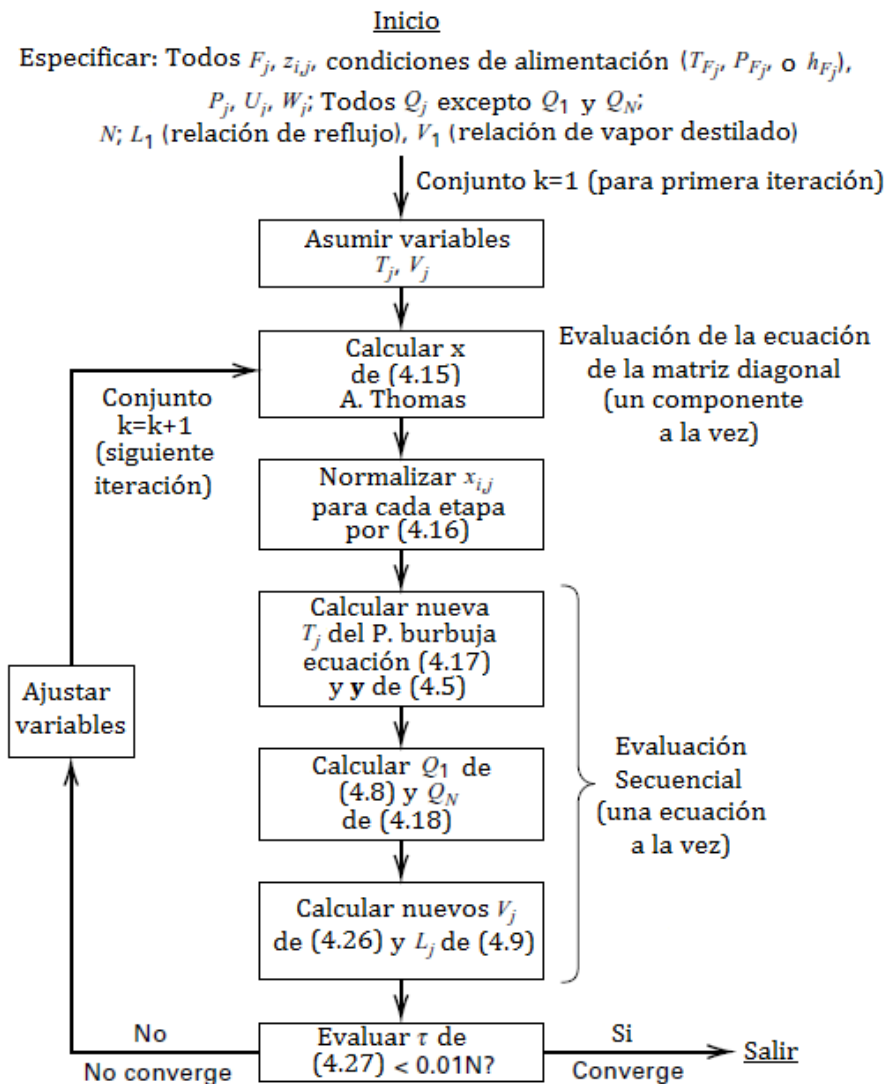


Figura 4.6 Algoritmo punto de burbuja de Wang & Henke (adaptado de Seader *et al.*, 2011)

En la tercera etapa del algoritmo se propone normalizar las composiciones en el líquido, debido a que matemáticamente en cada iteración rara vez se cumple con la ecuación (4.7). Por lo tanto, los $x_{i,j}$ normalizados se pueden calcular de la siguiente manera:

$$(x_{i,j})_{\text{normalizado}} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{i=1}^C x_{i,j}} \quad (4.16)$$

Con la normalización de los $x_{i,j}$ es necesario recalcular la temperatura de burbuja T_j (ELV) mediante el procedimiento descrito en la sección 2.5 (Capítulo 2). El cual cumple con la ecuación (4.17) (la ecuación (4.17) es la combinación de las ecuaciones (4.5) y (4.6))

$$\sum_{i=1}^C K_{i,j} x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (4.17)$$

Los valores de $y_{i,j}$ son determinados por la ecuación (4.5). Con valores consistentes de $x_{i,j}$, T_j y $y_{i,j}$ se pueden calcular las entalpías de líquido y vapor que abandonan a cada etapa. Como F_1 , V_1 , U_1 , W_1 , y L_1 son conocidos, se puede calcular V_2 con la ecuación (4.9), y la capacidad energética del condensador (cantidad +) es dada por la ecuación (4.8). Mientras que la capacidad energética del rehervidor (cantidad -) es calculada por la suma de las capacidades de todas las etapas (4.8) y es dada por:

$$Q_N = \sum_{j=1}^N (F_j h_{F_j} - U_j h_{L_j} - W_j h_{V_j}) - \sum_{j=1}^{N-1} (Q_j - V_1 h_{V_1} - L_N h_{L_N}) \quad (4.18)$$

Combinando las ecuaciones (4.8) y (4.9) se obtiene un balance de energía modificado, en el cual se elimina las variables L_{j-1} y L_j , y se puede calcular un nuevo conjunto de variables V_j . Reorganizándolo se puede expresar como,

$$\alpha_j V_j + \beta_j V_{j+1} = \gamma_j \quad (4.19)$$

donde:

$$\alpha_j = h_{L_{j-1}} - h_{V_j} \quad (4.20)$$

$$\beta_j = h_{V_{j+1}} - h_{L_j} \quad (4.21)$$

$$\gamma_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] \left(h_{L_j} - h_{L_{j=1}} \right) + F_j \left(h_{L_j} - h_{F_j} \right) + W_j \left(h_{V_j} - h_{L_j} \right) + Q_j \quad (4.22)$$

Las entalpías son evaluadas con las últimas temperaturas por etapa encontradas.

La ecuación (4.19) aplicada sobre las etapas 2 a N-1 se puede escribir en forma de una matriz tridiagonal.

$$\begin{bmatrix} \beta_2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \alpha_3 & \beta_3 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_4 & \beta_4 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \alpha_{N-3} & \beta_{N-3} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \alpha_{N-1} \beta_{N-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} V_3 \\ V_4 \\ V_5 \\ \dots \\ V_{N-2} \\ V_{N-1} \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_2 - \alpha_2 V_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \\ \dots \\ \gamma_{N-3} \\ \gamma_{N-2} \\ \gamma_{N-1} \end{bmatrix} \quad (4.23)$$

Las ecuaciones de la matriz (4.23) son resueltas una a la vez, iniciando por la cima de la columna. Dado que V_2 es conocido se puede obtener

$$V_3 = \frac{\gamma_2 - \alpha_2 V_2}{\beta_2} \quad (4.24)$$

Y secuencialmente,

$$V_4 = \frac{\gamma_3 - \alpha_3 V_3}{\beta_3} \quad (4.25)$$

Así, se puede generalizar V_j como:

$$V_j = \frac{\gamma_{j-1} - \alpha_{j-1} V_{j-1}}{\beta_{j-1}} \quad (4.26)$$

Y el correspondiente flujo molar de líquido L_j se puede determinar por medio de la ecuación (4.9).

Según Wang y Henke un criterio de convergencia apropiado para finalizar los cálculos del método iterativo viene dado por la expresión (Seader *et al.*, 2011):

$$\tau = \sum_{j=1}^N \left[T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)} \right]^2 \leq 0.01N \quad (4.27)$$

El vector de temperatura para dar inicio al método iterativo se estimó con el cálculo de la temperatura de rocío (en la etapa 1 o cima) y la temperatura de burbuja (en la etapa N o fondos) a condiciones de alimentación. La temperatura de las etapas intermedias se estimó mediante interpolación polinomial (se usó el comando *spline* del software de Matlab®).

El punto de rocío se determinó con la siguiente expresión,

$$\sum_i \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (4.28)$$

Y el punto de burbuja con,

$$\sum_i z_i K_i = 1 \quad (4.29)$$

Por otra parte, las entalpías molares de vapor y líquido se calcularon con la ayuda de las siguientes expresiones:

$$h_V = \sum_{i=1}^C y_i \int_{T_0}^T (C_{p,i}^0) dT = \sum_{i=1}^C y_i h_{i,V}^0 \quad (4.30)$$

$$h_L = \sum_{i=1}^C x_i (h_{i,V}^0 - \Delta H_i^{vap}) \quad (4.31)$$

Donde ΔH_i^{vap} es el calor de vaporización del componente i.

El flujo y la composición de alimentación a la columna corresponden a la salida del filtrado de la centrifuga. Mientras que la temperatura y presión total de alimentación corresponden a 20°C y 585mm de Hg, respectivamente. La presión se conserva en todas las etapas de la columna.

Se fija un flujo molar de líquido en los fondos y por medio de un balance de materia global se calcula el flujo molar de líquido en la cima. Se define una relación de reflujo (generalmente es de $L_1 / U_1 = 1.5$; Seader *et al.*, 2011) y se calcula V_2 con un balance de materia en la etapa 1. Después se continúa con las etapas del algoritmo punto de burbuja de Wang & Henke (Figura 4.7).

Según López (2011), una concentración comercial de ácido clorhídrico apropiada corresponde al 23% másico en solución acuosa. Por lo tanto, se define como objetivo esta composición en los fondos.

En la Figura 4.7 se muestra el diagrama esquemático de una columna de destilación para el caso de estudio en específico. Se realizó un análisis de sensibilidad para determinar el

número de etapas necesarias y la etapa de alimentación óptima. Los criterios que se tuvieron en cuenta fueron: obtener la composición mínima de etanol en los fondos y minimizar la capacidad energética del condensador y del rehervidor.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el diseño de la columna de destilación para el sistema H_2O -EtOH-HCl (Tabla 4.1, Figura 4.8 y Figura 4.9).

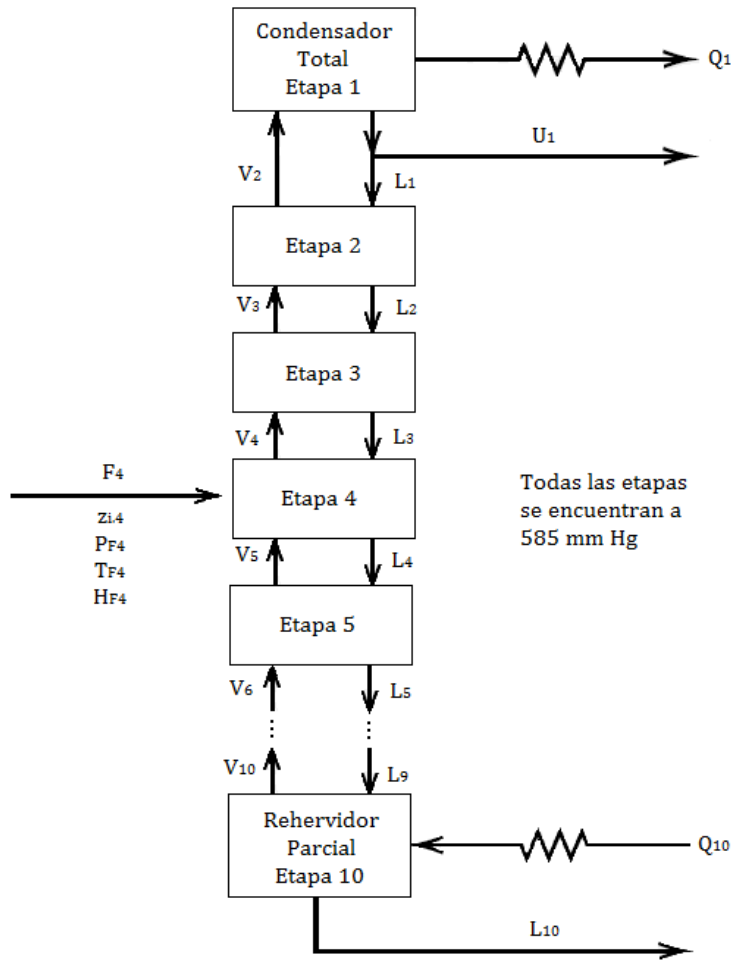


Figura 4.7 Diagrama esquemático de una columna de destilación para el sistema H_2O -EtOH-HCl (adaptado de Seader *et al.*, 2011)

Tabla 4.1 Resumen diseño de la columna de destilación para el sistema H_2O -EtOH-HCl.

	F_i [kmol/h]	z_i	U_1 [kmol/h]	x_{i1}	L_{10} [kmol/h]	x_{i10}
H_2O	374.0705	0.5643	264.0244	0.4863	104.6017	0.8717
EtOH	271.6666	0.4098	278.9237	0.5137	0	0
HCl	17.2110	0.0260	0	0	15.3983	0.1283

$$F_4 = 662.9481 \text{ kmol/h} \quad U_1 = 542.9481 \text{ kmol/h} \quad L_{10} = 120 \text{ kmol/h}$$

$$T_1 = 72.8313^\circ\text{C} \quad T_{10} = 99.6193^\circ\text{C} \quad Q_1 = 2.1891 \times 10^6 \text{ kJ/h} \quad Q_{10} = -2.5459 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

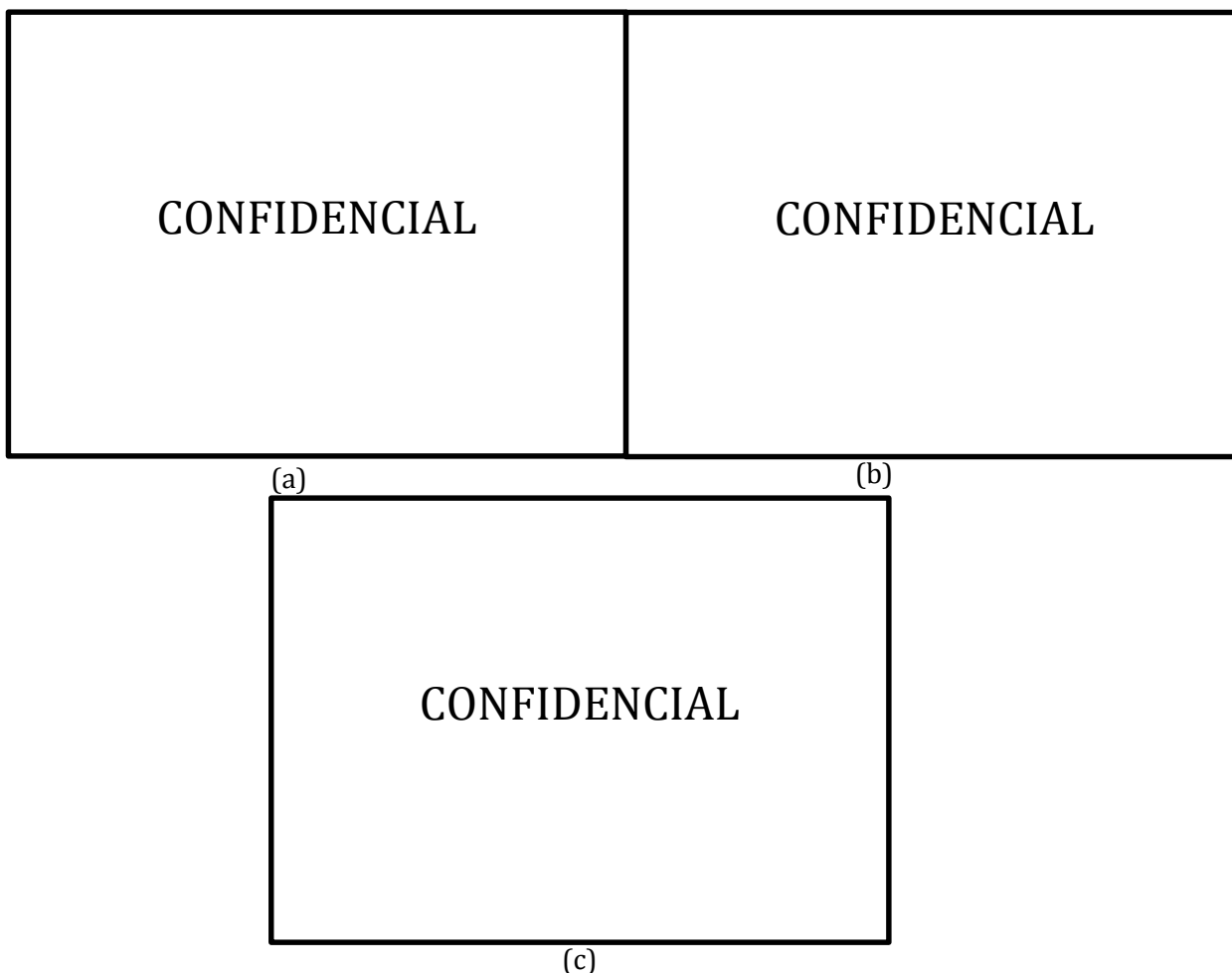


Figura 4.8 Perfiles dentro de la columna de destilación para el sistema H_2O -EtOH-HCl

En la Figura 4.8 se presenta los perfiles de concentración de las especies y el perfil de temperatura etapa a etapa en la columna de destilación. Con los cuales se comprueban los resultados de temperatura obtenidos en la estimación de las curvas de residuo del sistema H_2O -EtOH-HCl (Figura 2.11). El azeótropo del etanol (menor punto de ebullición) se extrae por la cima, mientras que el azeótropo del ácido clorhídrico (mayor punto de ebullición) se extrae por los fondos de la columna. La concentración de etanol en la cima es de aproximadamente el 73% másico en solución acuosa y la concentración de ácido en los fondos es de aproximadamente el 23% másico en solución acuosa.

En la Figura 4.9 se muestra en síntesis el diagrama de diseño de la columna de destilación para el caso de estudio. En él se encuentra la información más relevante del proceso de destilación.

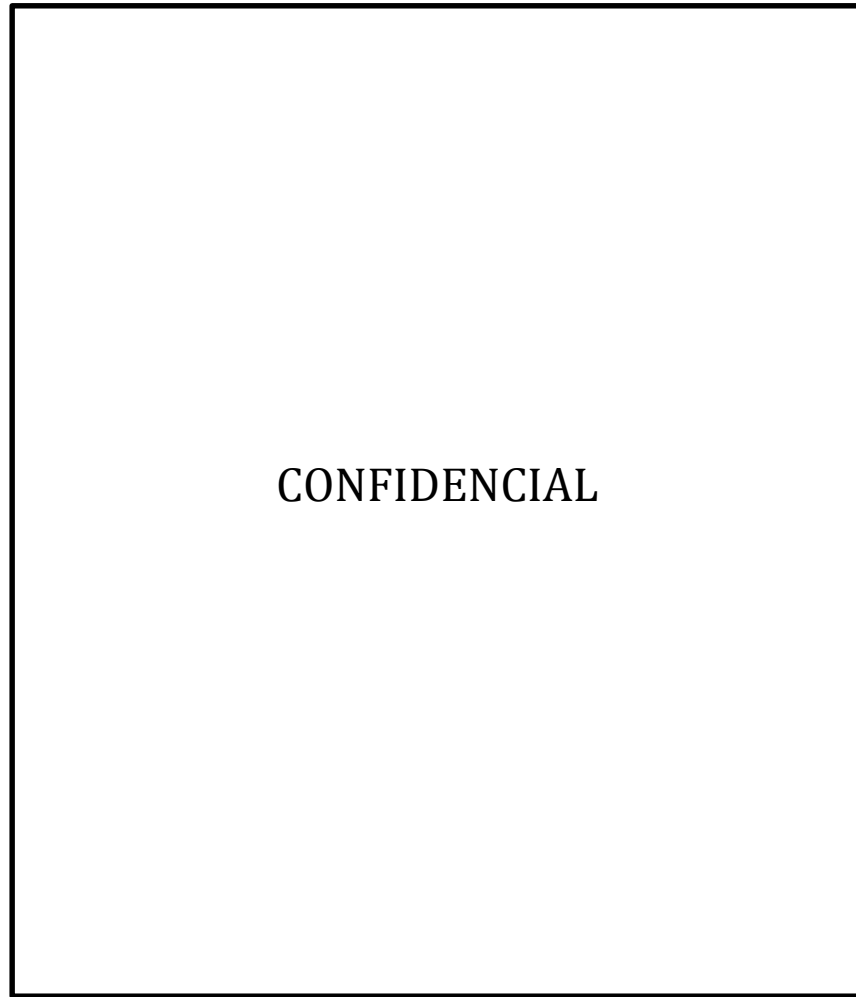


Figura 4.9 Diagrama final de la columna de destilación para el sistema H₂O-EtOH-HCl

El diámetro de la columna de destilación se puede estimar mediante las ecuaciones de Heaven (Jiménez, 2003).

$$D_c = \left[\left(\frac{4}{\pi V} \right) D(R+1) (22.2) \left(\frac{T_{DV}}{273} \right) \left(\frac{1}{P} \right) \left(\frac{1}{3600} \right) \right]^{0.5} \quad (4.32)$$

Donde

$$V = 0.761 \left(\frac{1}{P} \right)^{0.5} \quad (4.33)$$

D_c es el diámetro de la columna [m], D es el flujo de destilado [kmol/h], R es la razón de reflujo, T_{DV} es la temperatura de rocío del vapor en el condensador [K] y P es la presión de la columna [atm]. Con las cuales se obtiene una columna de 4.5 m de diámetro.

4.3 Proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva

El proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva cuenta con contenedores de almacenamiento de las materias primas (NaCl y H_2SO_4) y de los solventes (H_2O y EtOH). Un primer mezclador que garantiza una solución de 50% másico de etanol en agua. Un segundo mezclador en el cual se lleva cabo la dilución del ácido sulfúrico a una concentración de 3M. Y un tercer mezclador para la dilución de cloruro de sodio en la mezcla de solventes (agua-etanol). Después la reacción electrolítica se lleva a cabo en un reactor PFR isotérmico a una temperatura de 25°C y a las condiciones de entrada descritas en la sección 4.2.2. Luego, como se sugiere en la sección 4.2.3, se incrementa la composición de antisolvente (65% másico) con ayuda de un cuarto mezclador, esto con el fin de reducir la solubilidad de sulfato de sodio. Para garantizar que la solubilidad de esta sal sea prácticamente nula, se disminuye la temperatura de la mezcla a 20°C . Cuando esto ocurre se presenta la separación de las fases sólido-líquido, las cuales se pueden extraer independientemente mediante una centrífuga de canasta cónica (sección 4.2.4) que actúa como un filtro a gran escala. Se obtiene sulfato de sodio con un bajo porcentaje de humedad (4%) y la mezcla líquida de agua, etanol y ácido clorhídrico. Para recuperar los solventes del proceso y para obtener el subproducto de alto valor agregado (ácido clorhídrico a 23% másico en solución acuosa) se utiliza una columna de destilación, la cual se diseñó detalladamente y optimizó en la sección 4.2.5. La Figura 4.10 muestra secuencialmente las etapas de este proceso.

CONFIDENCIAL

Figura 4.10 Diagrama del proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva

4.4 Análisis económico

4.4.1 Mercado (materia prima y productos)

En los últimos años tanto el precio del sulfato de sodio como el del ácido sulfúrico han incrementado. Mientras que los precios del cloruro de sodio y del ácido clorhídrico prácticamente se han mantenido estables. La Figura 4.11 muestra el precio de las materias primas y productos libres de transporte o flete (FOB; Free On Board) en el mercado interno de Colombia para los últimos cinco años.

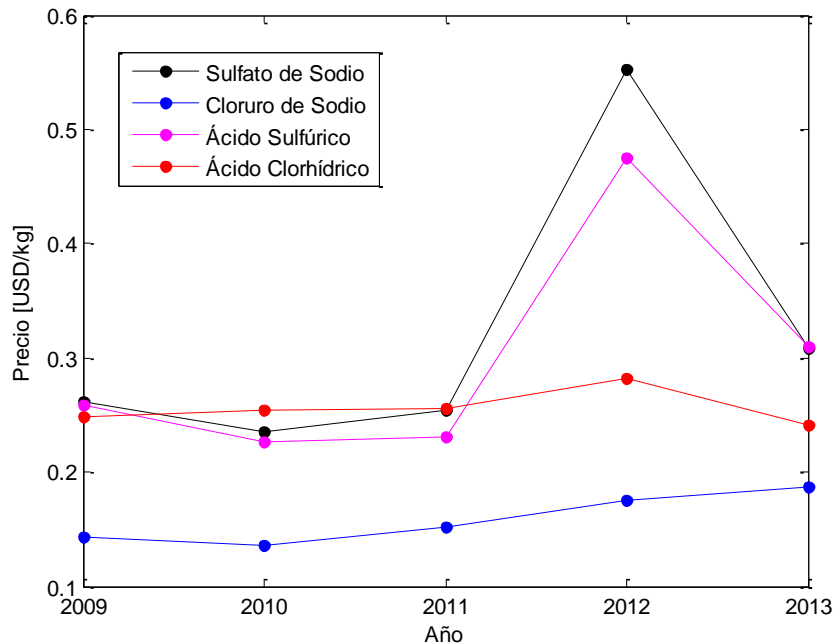


Figura 4.11 Precio interno FOB en Colombia por año (Scavage, 2014)

Como la base de datos de Scavage para el año 2012 es mucho más completa que la del año 2013 (se tienen en cuenta todos los movimientos hechos en el mercado de estas sustancias), se utiliza esta información para el cálculo del potencial económico del proceso.

Así mismo, en la Figura 4.12 se muestra el precio de las materias primas y productos incluido el transporte o flete y un seguro de mercancía (CIF; Cost, Insurance and Freight) en el mercado interno de Colombia para los últimos cinco años. Lo cual notoriamente influye en el precio de las sustancias, en especial la del ácido sulfúrico (incrementa).

En la Tabla 4.2 se presenta los precios de las sustancias en pesos colombianos por kilogramo para el año 2012.

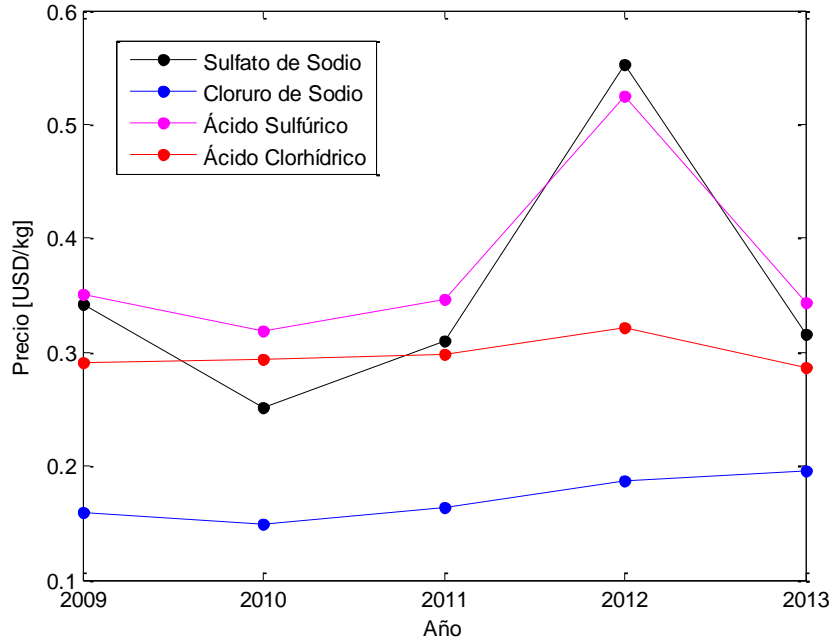


Figura 4.12 Precio interno CIF en Colombia por año (Scavage, 2014)

Tabla 4.2 Precios de las sustancias en el mercado interno colombiano (Scavage, 2014)

Sustancia	Precio FOB [COP/kg]	Precio CIF [COP/kg]
Na ₂ SO ₄	1.068,07	1.068,07
HCl	544,79	621,85
NaCl	339,20	360,62
H ₂ SO ₄	919,08	1.014,96

4.4.2 Costos fijos

Para evaluar el costo de los equipos del proceso de producción de sulfato de sodio se utilizó una herramienta digital estimadora de costos de plantas químicas (disponible en www.mhhe.com) basada en los fundamentos de economía de procesos de Peters *et al.* (2003). Únicamente se necesita actualizar los índices de costos para determinar el valor real de las unidades de operación. Para obtener un costo aproximado de los equipos en el simulador se necesita ingresar algunas características de los mismos, como por ejemplo el material de fabricación, volumen, área, diámetro, potencia, número de etapas, etc.

El índice de costo general anual del año 2003 (I_{2003}) fue de 402.0. Mientras que para el año 2013 (I_{2013}) tiene un valor de 567.3 (www.che.com). Para calcular el costo actual de los equipos (C_{2013}) se necesita aplicar la siguiente ecuación:

$$C_{2013} = C_{2003} \left(\frac{I_{2013}}{I_{2003}} \right) \quad (4.34)$$

En la Tabla 4.3 se muestra un resumen de los costos por equipo, costos totales de la planta y costos del capital total para la producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva.

Tabla 4.3 Costo de la planta y costo de capital total para el proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva.

CONFIDENCIAL

En pesos colombianos el costo capital total asciende a los 9.790.705.138 \$COP.

Dentro del costo capital total se incluye los costos del montaje, instalación, tuberías y accesorios, instrumentación y control, instalaciones eléctricas y construcciones civiles. Un estimado apropiado del costo capital se considera entre un 20% y 50% de sobre costo del valor real de la planta (López, 2011).

4.4.3 Costos de operación

La Tabla 4.4 presenta los costos de operación para un mes de producción. Se muestra el consumo por mes de cada reactivo y servicio y el costo que estos representan, además del costo

total. El costo de etanol es de aproximadamente 1902 COP\$ /kg (Scavage, 2014), se realiza un cálculo del costo total de etanol para un día de operación y se lo tomará como un costo fijo, debido a que el proceso garantiza la recuperación total de este solvente. Se estima un costo de COP\$ 571.296.322,2, el cual se debe adicionar al costo total de capital.

Tabla 4.4 Costos de materias primas y servicios

<p>CONFIDENCIAL</p>

El ítem del agua incluye agua de proceso y agua de enfriamiento.

Para calcular el gasto energético en el rehervidor de la columna de destilación, se determina la cantidad de combustible utilizada en esta operación. Se propone al gas natural como una buena alternativa de combustible para generar energía, debido a su elevado potencial energético, a su precio y debido a que genera una menor cantidad de agentes contaminantes (como el CO₂) a comparación de otros. Al igual que en López (2011) se necesita transformar la energía necesaria en flujo de gas natural a consumir, como sigue:

$$F_{GN} = Q \left(\frac{0.206 \text{ kg CO}_2}{\text{kW}} \right) \left(\frac{1 \text{ Thm}}{6.023 \text{ kg CO}_2} \right) \left(\frac{96.7 \text{ ft}^3 \text{ GN}}{1 \text{ Thm}} \right) \left[\frac{(0.3048)^3 \text{ m}^3 \text{ GN}}{1 \text{ ft}^3} \right] \quad (4.35)$$

En esta expresión se tiene en cuenta la cantidad de dióxido de carbono (producto de la combustión) y el potencial calorífico de cierto volumen de gas natural en *Therms* (Thm).

4.4.4 Potencial económico y coeficiente de retorno

Para encontrar las ganancias netas de un mes de producción se tienen en cuenta las ventas totales de ambos productos, los costos de materias primas y los costos de los servicios (en este caso calentamiento):

$$PE = \sum \text{Ventas Producción} - \sum \text{Costos Materias Primas} - \sum \text{Costos Servicios} \quad (4.36)$$

El potencial económico (PE) representa las ganancias netas. En la Tabla 4.5 se muestra el resumen de las ventas por mes de cada producto, la cantidad de producción, las ventas totales y la ganancia bruta.

El precio de ácido clorhídrico presentado en la sección 4.4.1 es para una concentración de 32% másico, por lo cual se estima el precio real del ácido clorhídrico (23%) con relación sencilla entre las concentraciones (este se muestra en la Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Ventas totales y ganancias brutas

CONFIDENCIAL

La planta de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva generaría una ganancia neta de 648.650.070,1 COP\$/mes.

El coeficiente de retorno (CR) indica el tiempo necesario en el cual se puede recuperar la inversión inicial (costo total capital) con las ganancias brutas obtenidas. Este coeficiente se puede calcular de la siguiente manera (Perry, 1997):

$$CR = \frac{\text{Costo Total Capital}}{\text{Ganancias Netas Mensuales}} \quad (4.37)$$

Para el caso de estudio, el coeficiente de retorno indica que se necesita entre 1.5 a 2 años para recuperar la inversión inicial en el costo de la planta.

Existen otros aspectos que pueden influir en el cálculo del potencial económico (no se encuentran incluidos en este trabajo): por ejemplo, el precio de ácido sulfúrico puede ser inferior al reportado, si la compra se realiza a una empresa regional dedicada a la producción elevada de esta sustancia, en nuestro caso la empresa Industrias Básicas de Caldas (Manizales). De igual manera puede ocurrir con el otro reactivo (cloruro de sodio). En el potencial económico no se tuvo en cuenta la depreciación de los equipos. Los gastos de enfriamiento pueden variar (agua de enfriamiento), debido a que estos dependen de la ubicación de planta, el agua se podría tomar de una fuente natural o cuenca y por lo tanto el costo de este servicio disminuiría apreciablemente. Tampoco se tuvo en cuenta los costos de consumo de energía eléctrica.

4.5 Conclusiones

Se diseñó el proceso de producción simultánea de sulfato de sodio y ácido clorhídrico mediante cristalización reactiva. En este se maximizó la conversión de reactivos dentro del reactor (PFR isotérmico). Con ayuda de los equilibrios y diagramas de fases de las especies involucradas (solventes y electrolitos) se plateó un esquema reacción-separación, que garantizó la obtención del producto principal. Además el diseño del proceso de separación para la recuperación de solventes y la obtención del subproducto (columna de destilación) con ciertas especificaciones. Desde el punto de vista económico se considera un proceso rentable debido a que se obtiene un margen de ganancias de aproximadamente 650 millones COP\$/mes. Según esta utilidad es posible recuperar la inversión inicial (costo total de capital) en un lapso de 1.5 a 2 años. Además, podría satisfacer un gran sector del mercado interno colombiano (10% en sulfato de sodio).

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La alta demanda interna de sulfato de sodio en nuestro país y la dependencia de importaciones fueron unas las motivaciones para el desarrollo de este proyecto. La producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva podría suplir un gran sector de este mercado (10560.91 ton/año de sulfato de sodio correspondiente al 10% de las importaciones nacionales totales) Además, es posible obtener simultáneamente un subproducto de alto valor agregado como el ácido clorhídrico, el cual también tiene un buen mercado en Colombia.

En el desarrollo de este trabajo se obtuvo información y herramientas importantes que se pueden aplicar a nivel académico e industrial, para casos similares de estudio. La descripción detallada de modelos termodinámicos y la formulación matemática de equilibrios de fases en sistemas con electrolitos se puede catalogar como una ellas. Estos permitieron definir las condiciones de operación del proceso de cristalización reactiva para la producción de sulfato de sodio. Por otro lado, se definió una metodología experimental y matemática en la determinación cinética de la reacción entre cloruro de sodio y ácido sulfúrico en medio acuoso y en presencia de un agente antisolvente (etanol).

La producción de sulfato sodio a través de la técnica de cristalización reactiva presentó un elevado rendimiento y economía rentable, debido a que se obtuvo un margen de ganancias de aproximadamente 650 millones COP\$/mes. Lo que significa que es posible recuperar la inversión inicial en un lapso de 1.5 a 2 años. Adicionalmente, no se obtuvieron desechos nocivos para el medio ambiente (los cuales implicarían tratamiento y gastos), los productos formados se pueden comercializar y el antisolvente usado se recuperó en su totalidad.

El diseño del proceso de producción de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva puede servir como prototipo para la extrapolación de procesos de producción de sulfatos u otro tipo de sales, en los cuales se presente un fenómeno similar al de *salting-out*. Y por supuesto, se encuentra abierto a modificaciones y creación de nuevos procesos.

Otra de las perspectivas que se generan es el estudiar la integración energética del proceso, especialmente en las operaciones que utilizan fluidos de servicio, con el fin de aprovechar al máximo su potencial de energía y disminuir el consumo energético. Además, a nivel micro, se propone el estudio riguroso de características importantes de la cristalización como la nucleación, análisis poblacional, tamaños y forma de partícula, estudio de la estructura cristalina, etc., los cuales son temas muy amplios que pueden generar proyectos de investigación similares a este.

6. APÉNDICES

6.1 Apéndice I: Termogramas de las reacciones

CASO A

Caso a.1

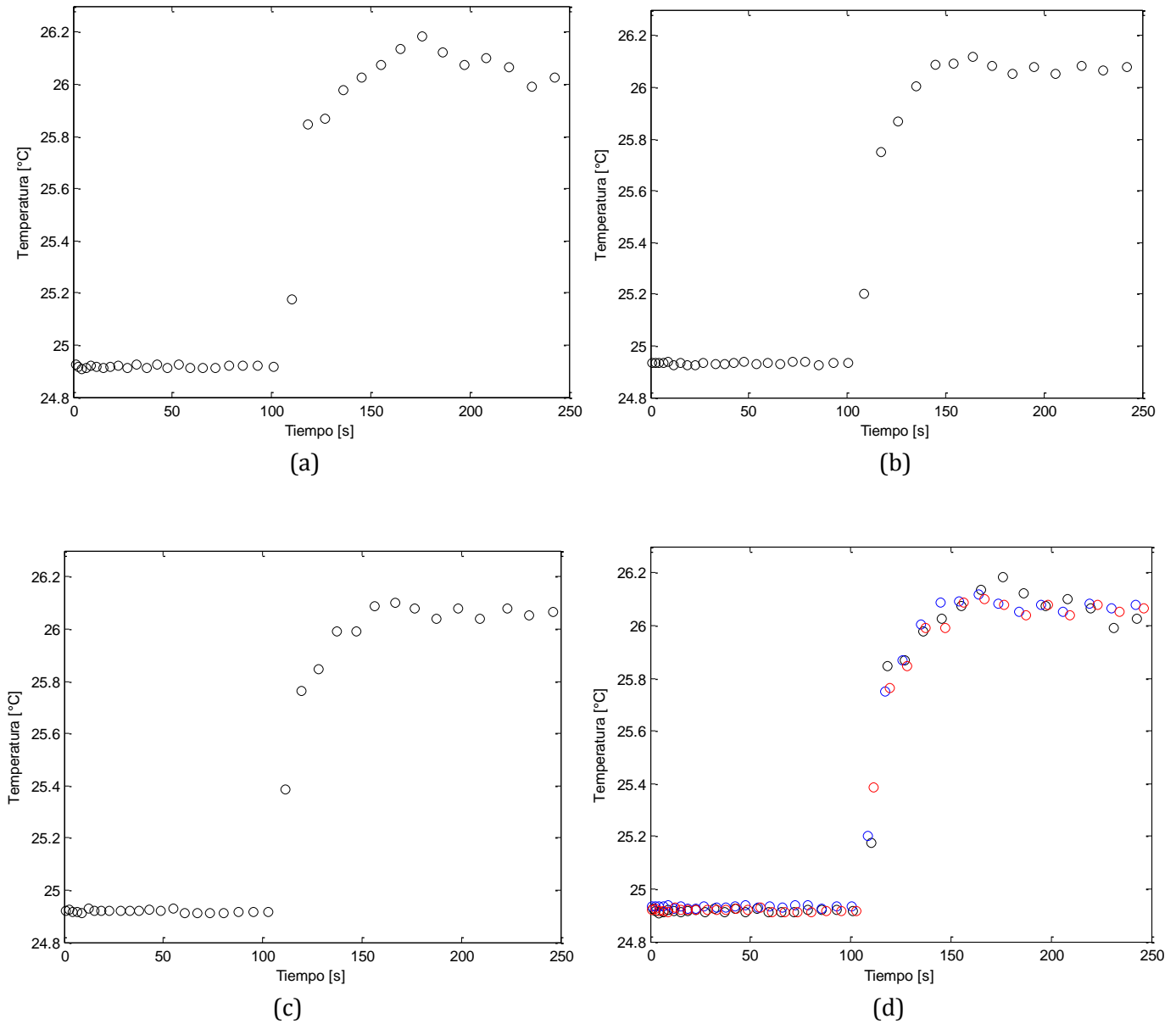


Figura I.1 Termogramas, perfil de temperatura caso a.1 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso a.2

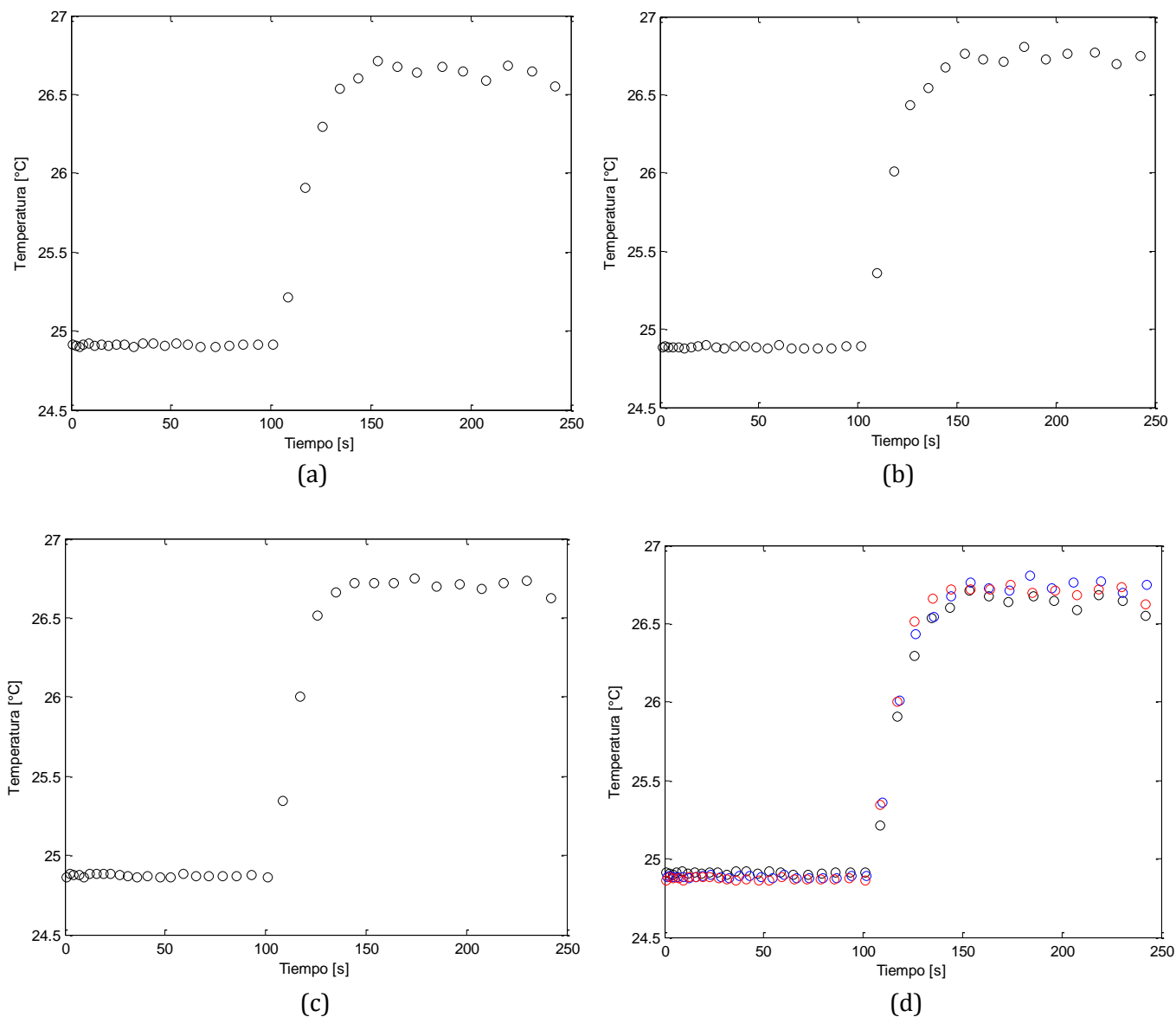


Figura I.2 Termogramas, perfil de temperatura caso a.2 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso a.3

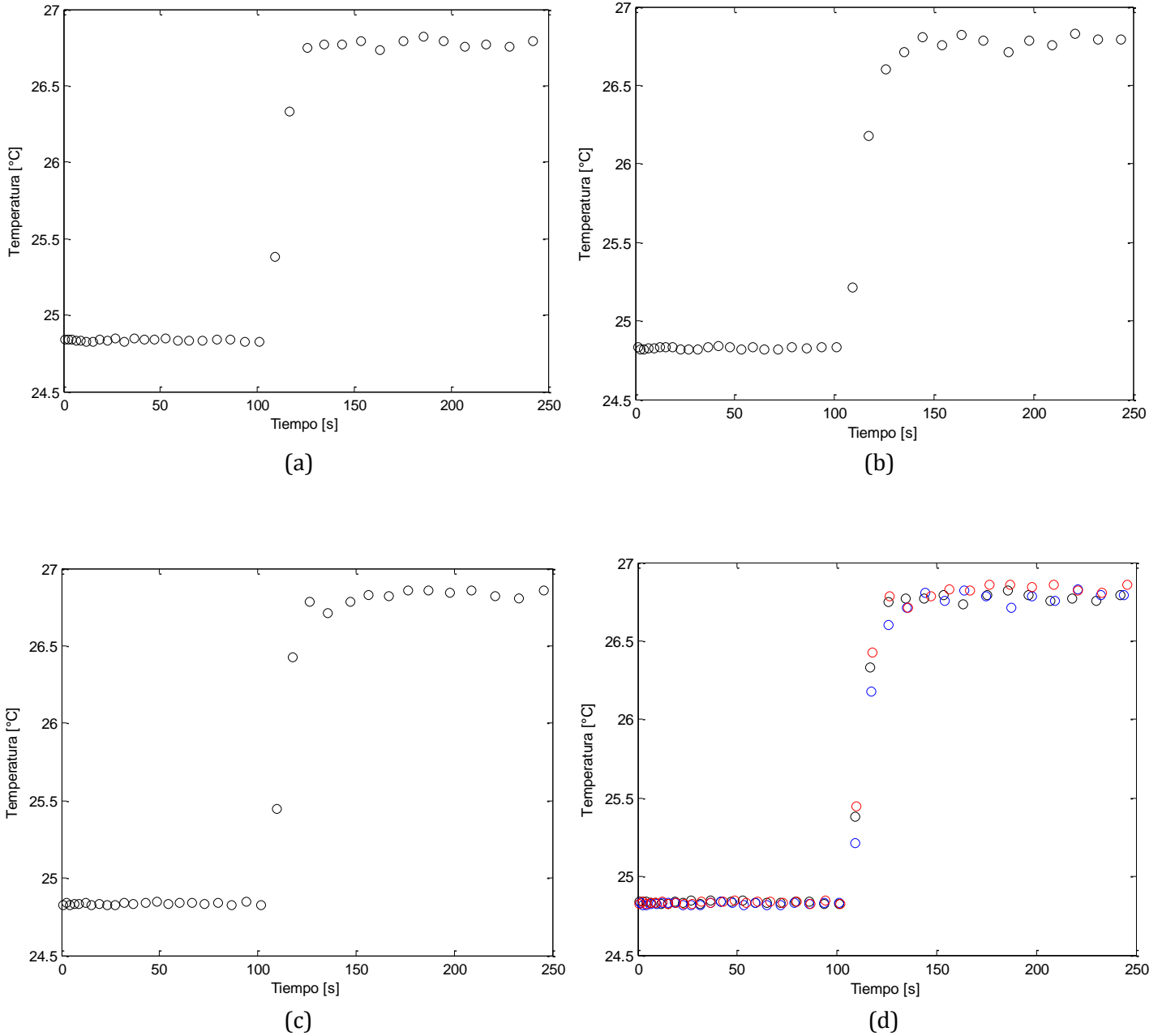


Figura I.3 Termogramas, perfil de temperatura caso a.3 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso a.4

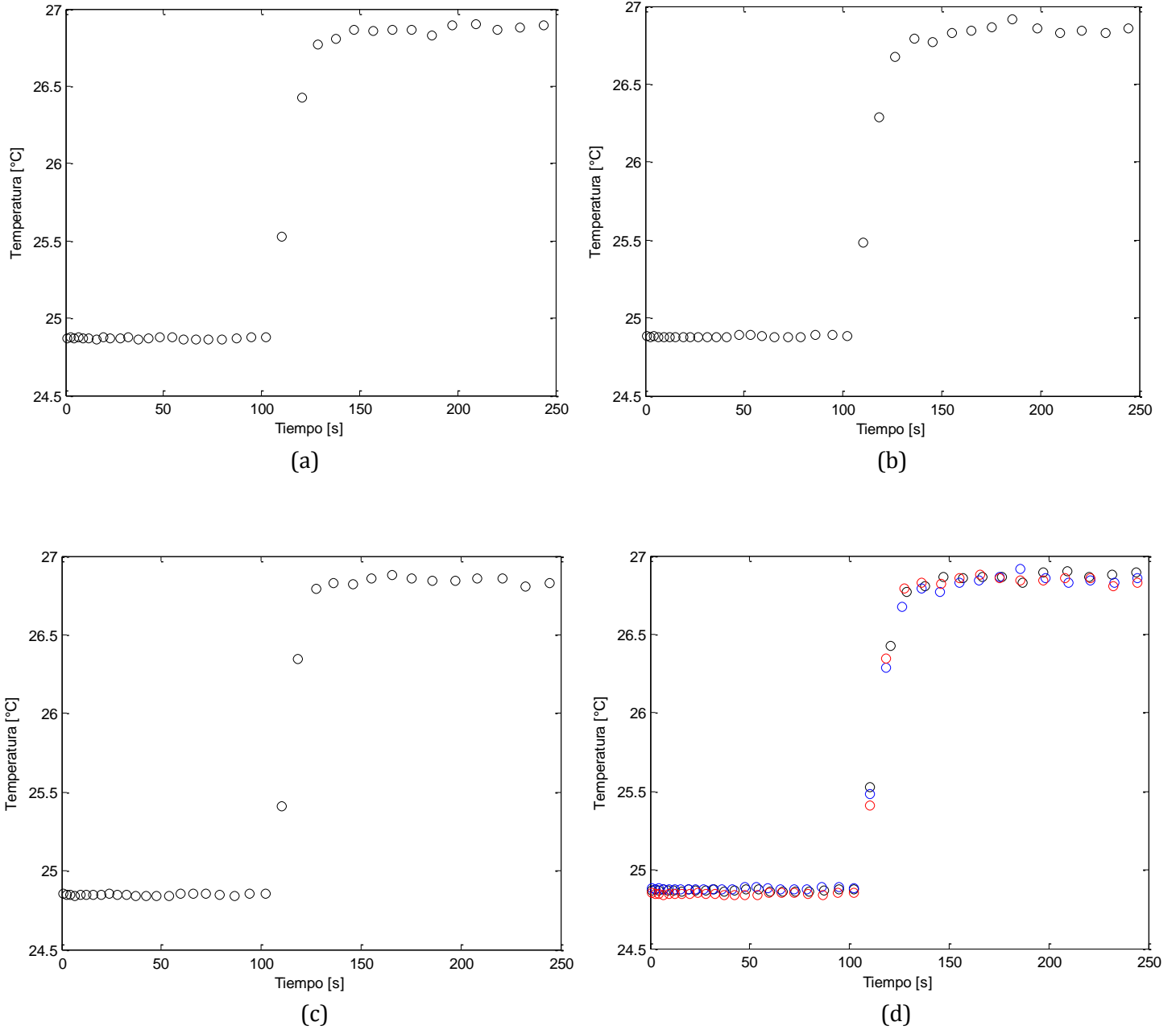


Figura I.4 Termogramas, perfil de temperatura caso a.4 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

CASO B

Caso b.1

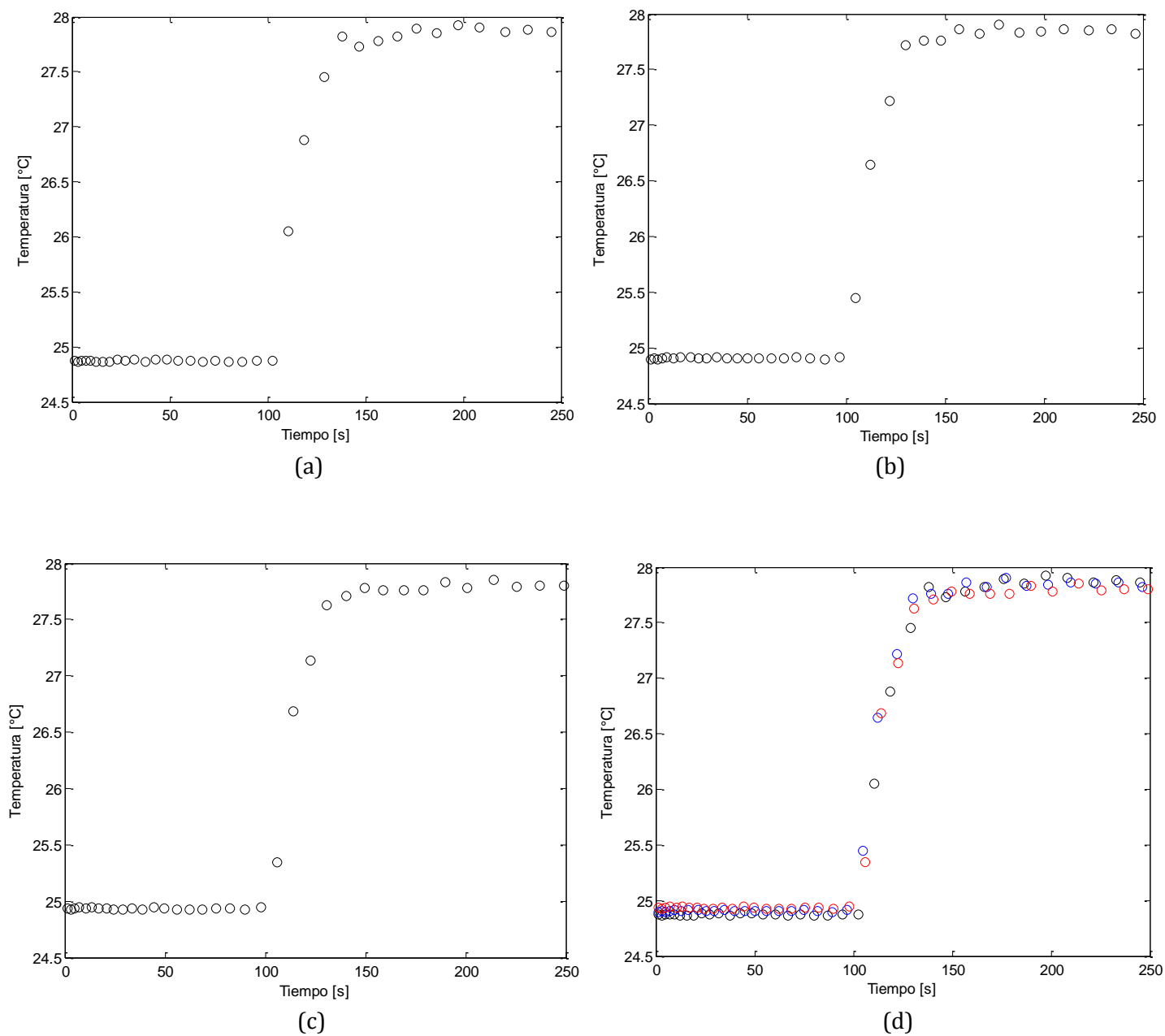


Figura I.5 Termogramas, perfil de temperatura caso b.1 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso b.2

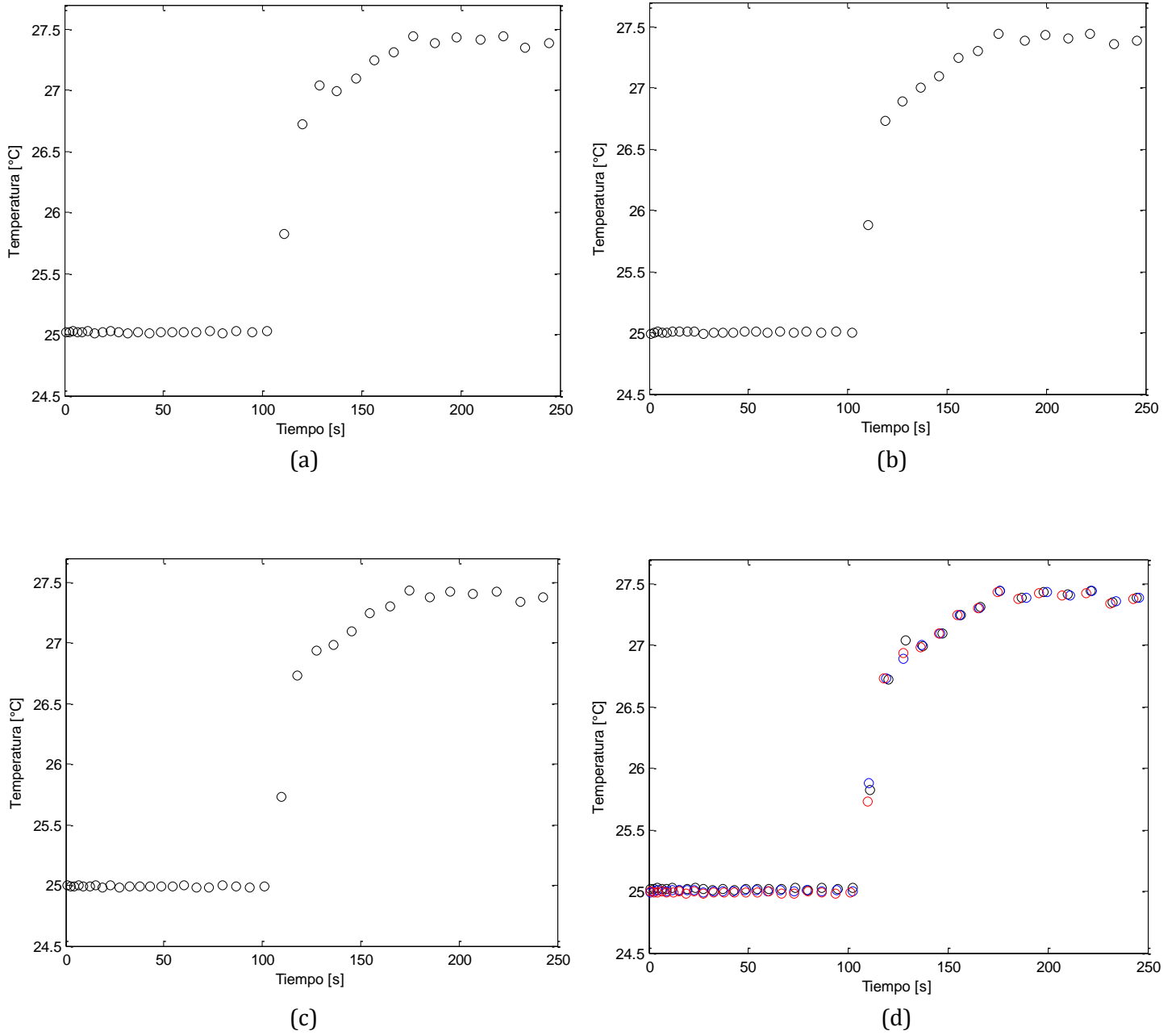


Figura I.6 Termogramas, perfil de temperatura caso b.2 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso b.3

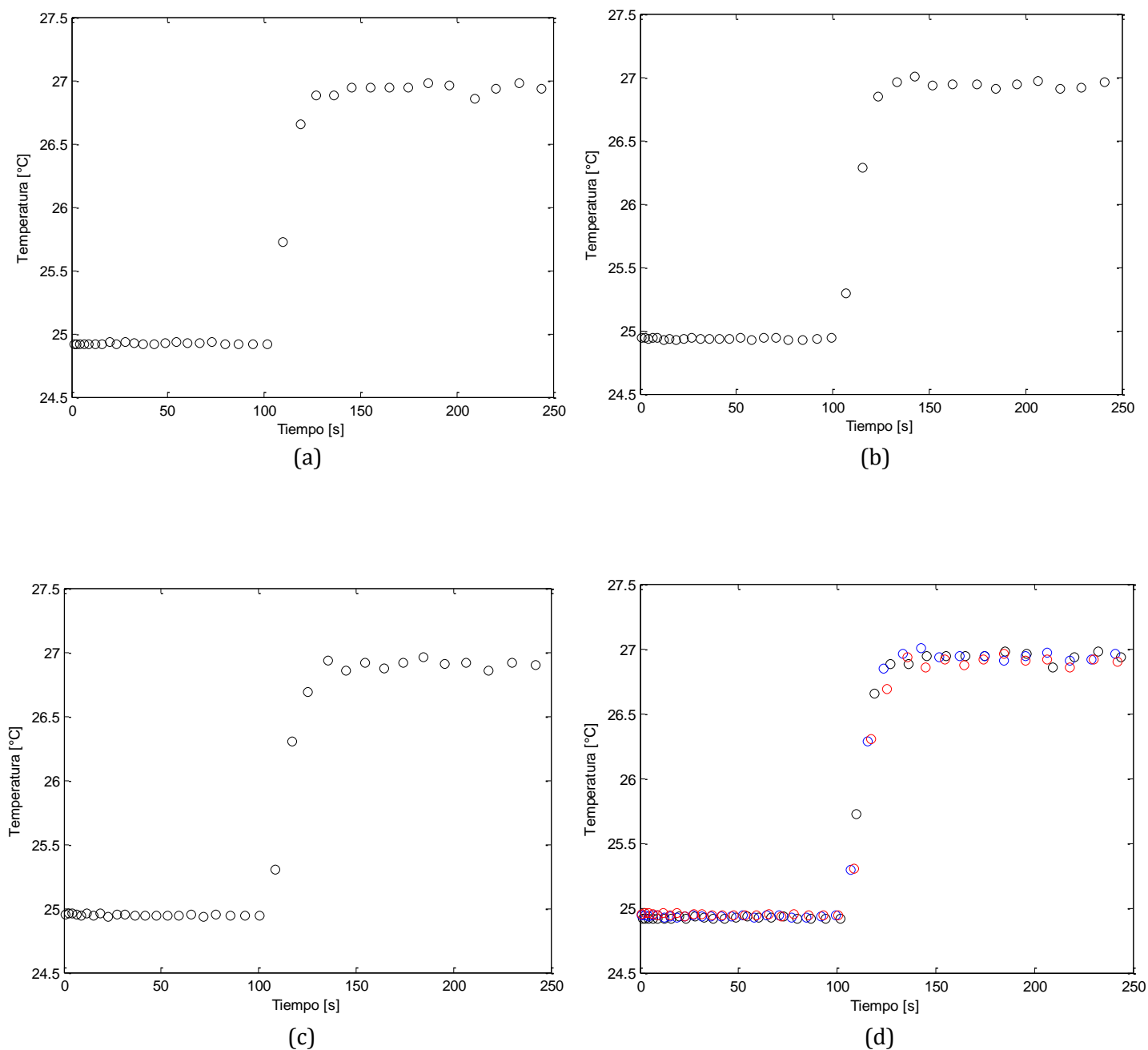


Figura I.7 Termogramas, perfil de temperatura caso b.3 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso b.4

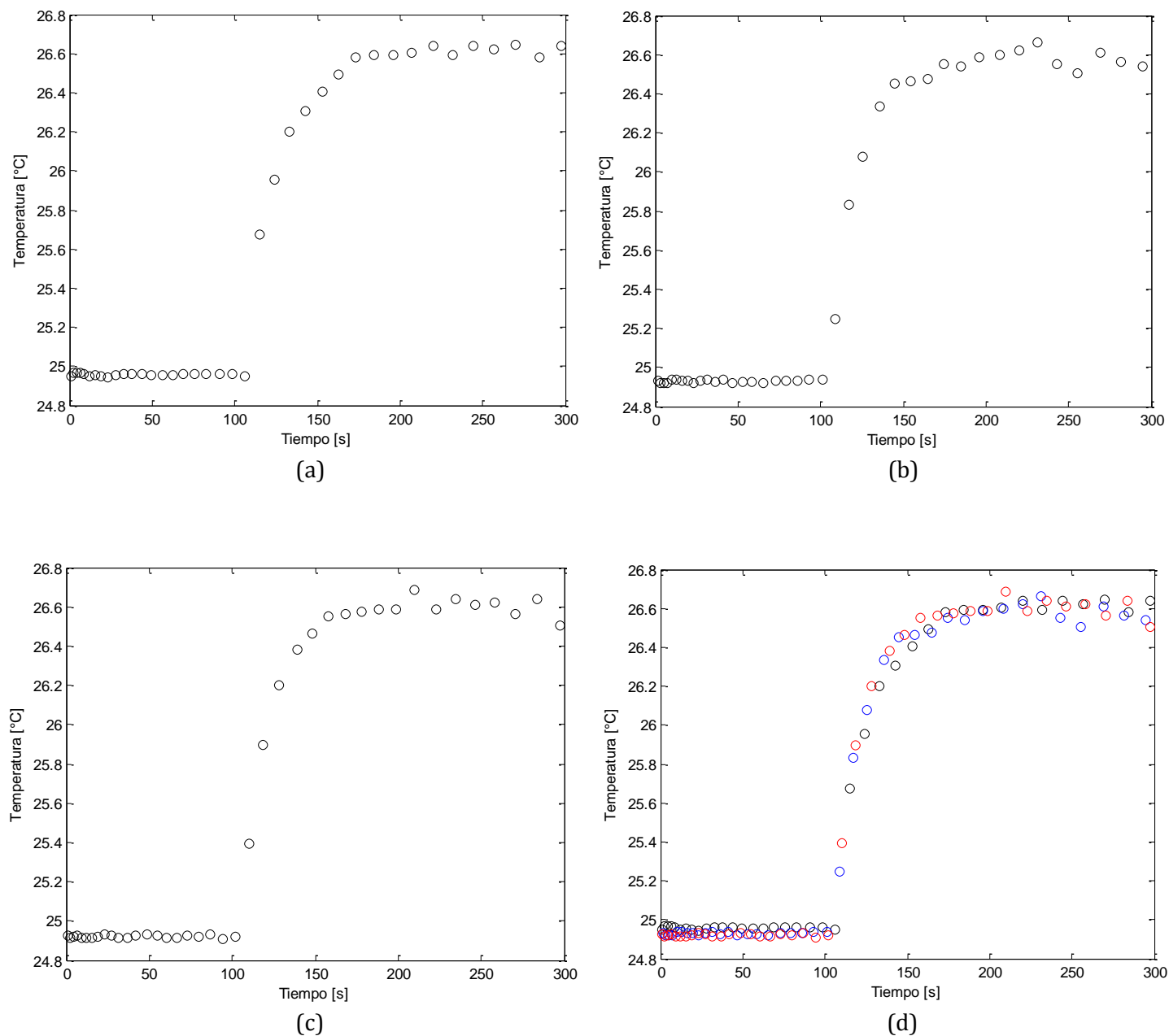


Figura I.8 Termogramas, perfil de temperatura caso b.4 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

CASO C

Caso c.1

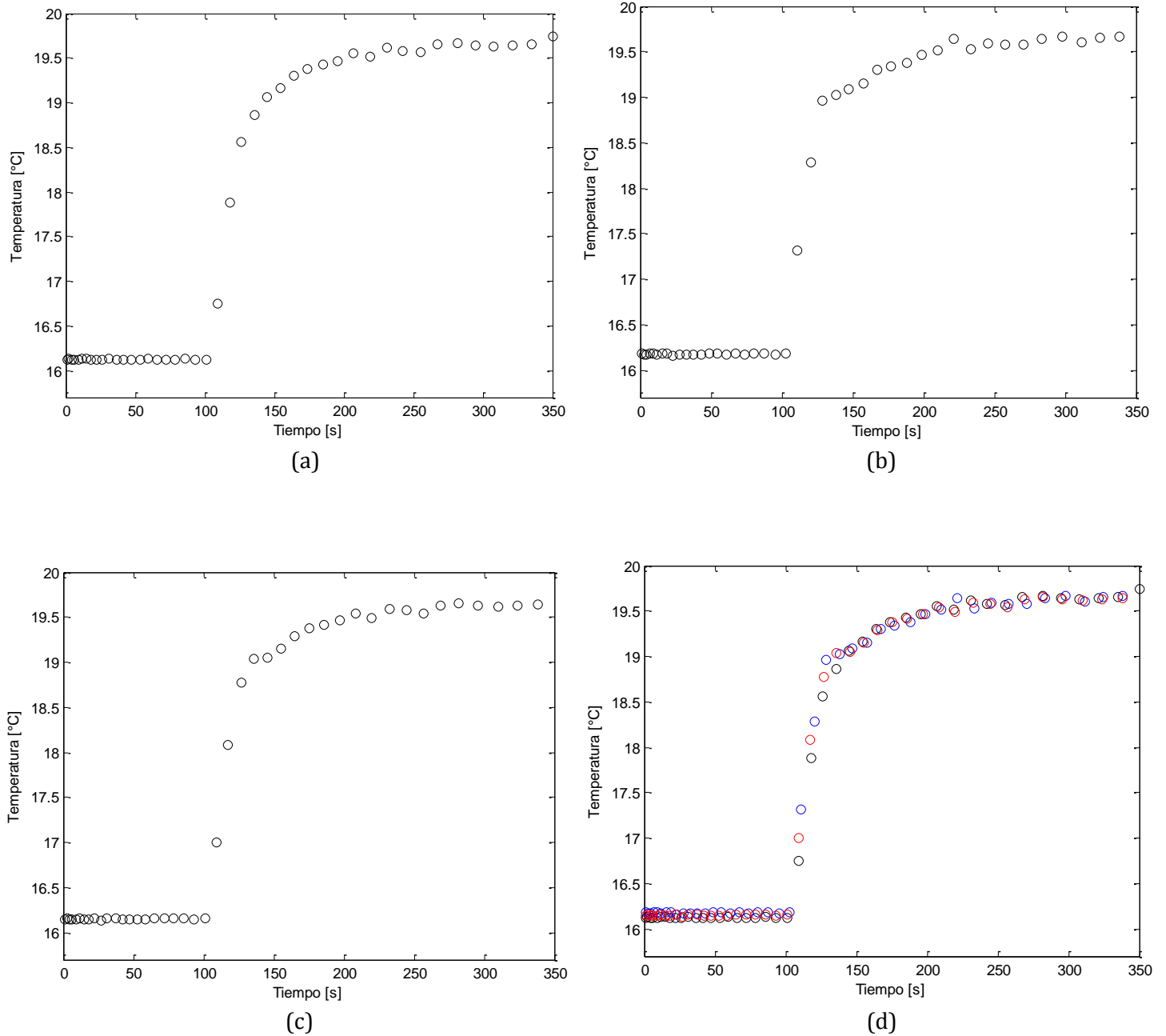


Figura 1.9 Termogramas, perfil de temperatura caso c.1 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso c.2

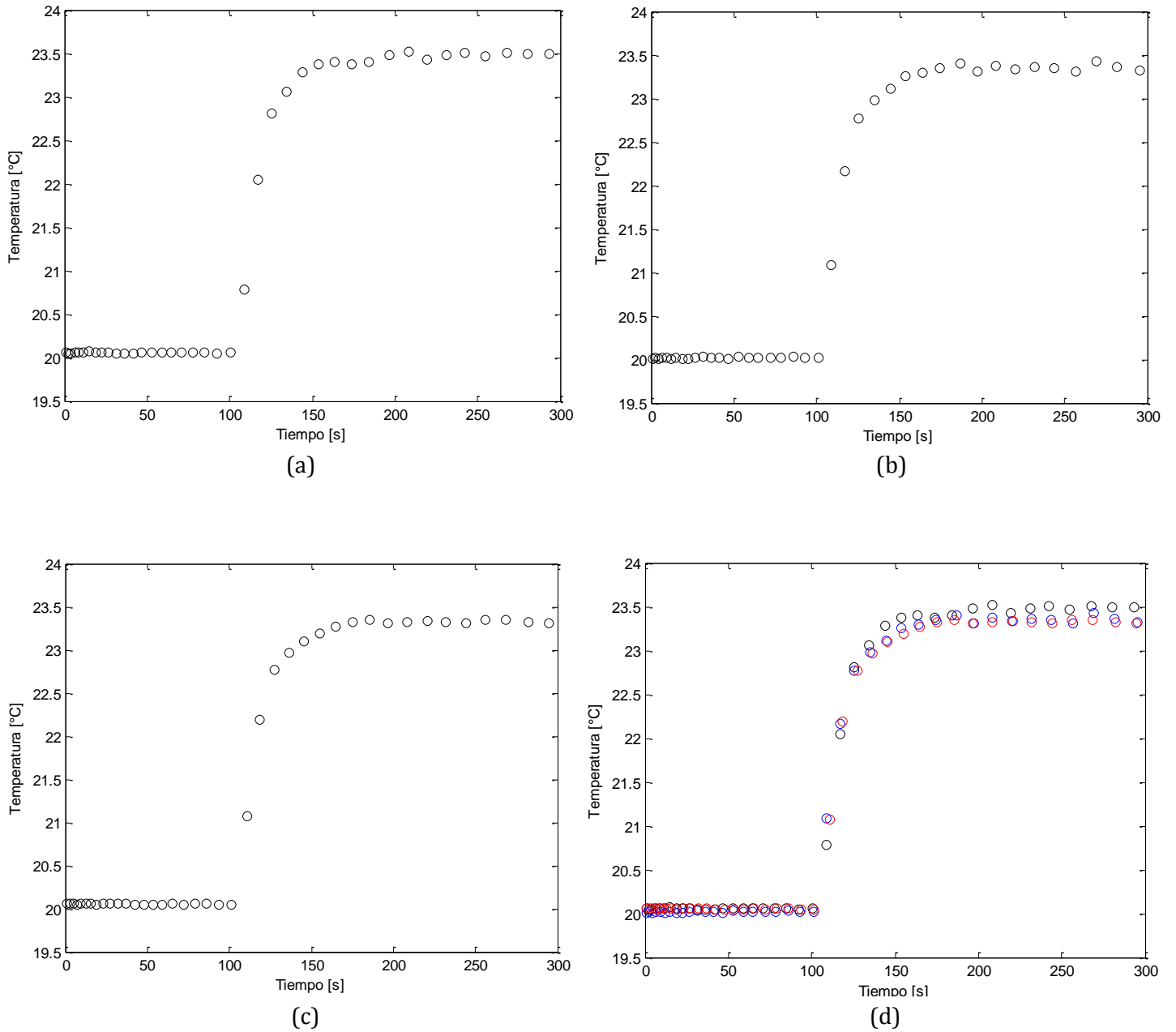


Figura I.10 Termogramas, perfil de temperatura caso c.2 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

Caso c.3

Tiene los mismos resultados que el caso b.2.

Caso c.4

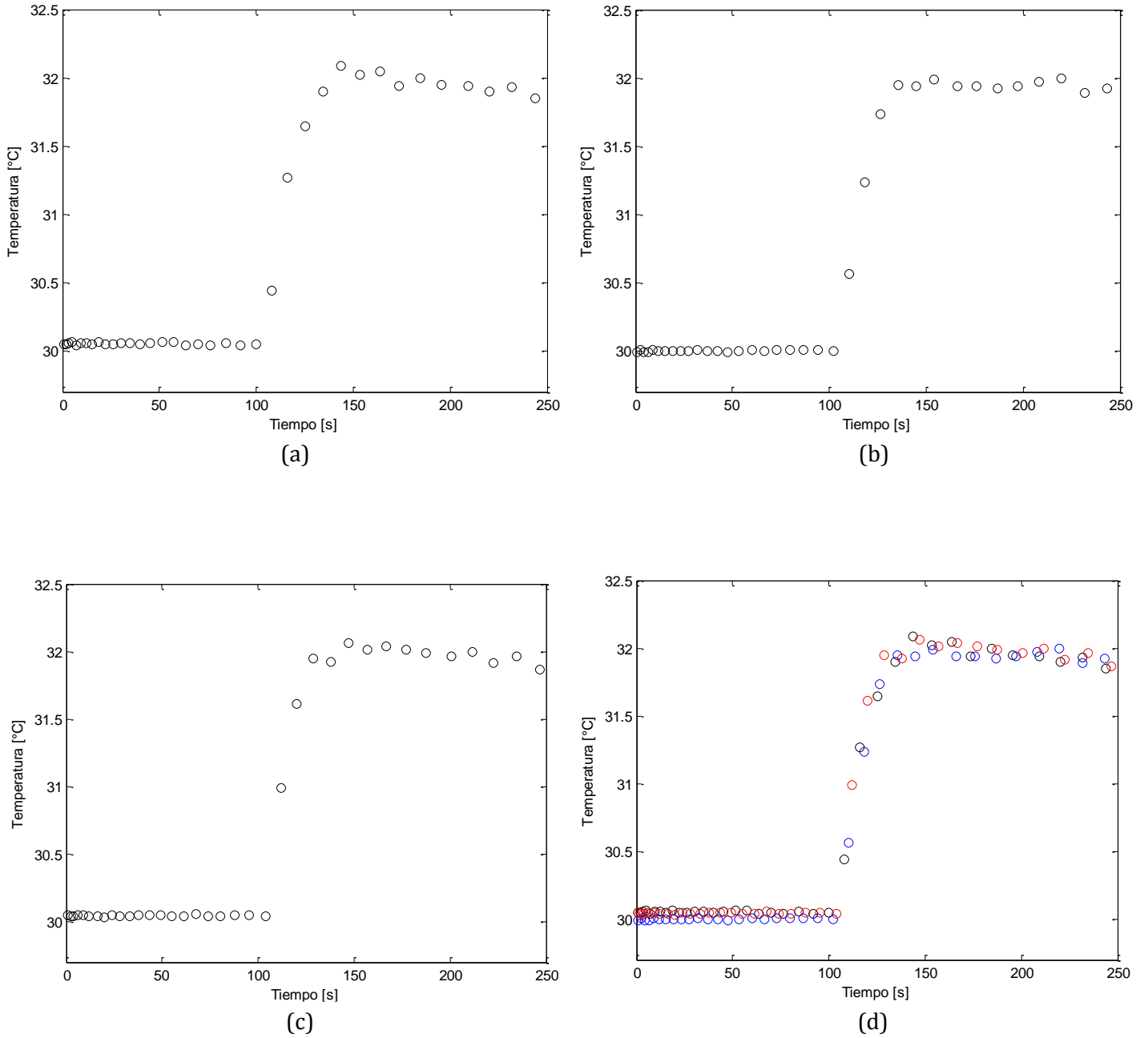


Figura I.11 Termogramas, perfil de temperatura caso c.4 (a) prueba 1-(b) prueba 2-(c) prueba 3-(d) superposición del cambio de temperatura o prueba 1, ● prueba 2, ● prueba 3

6.2 Apéndice II: Ajuste de los parámetros cinéticos

Ajuste cinético para el NaCl

Caso a.2.

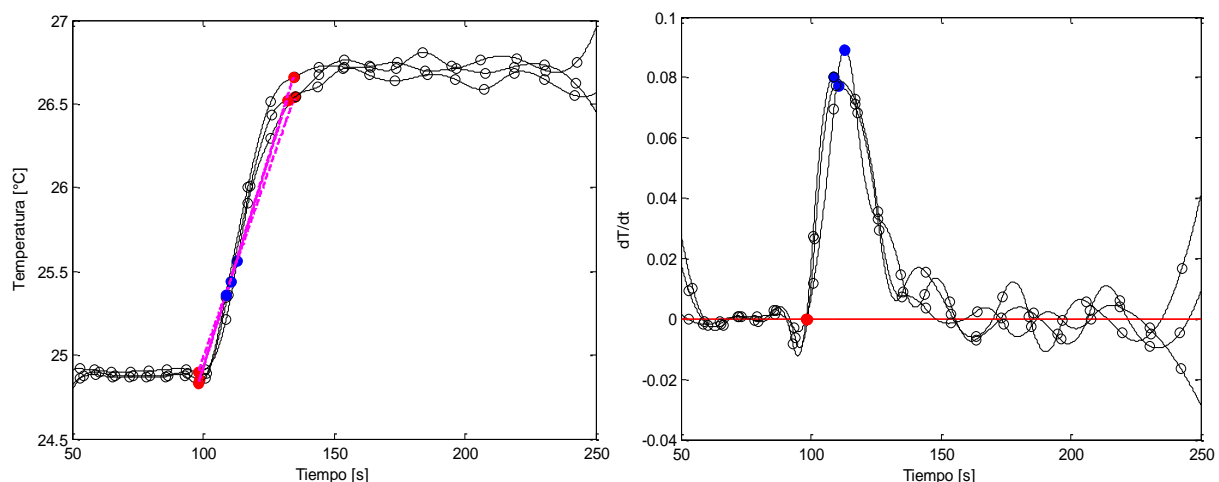


Figura II.1 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso a.2).

Caso a.3.

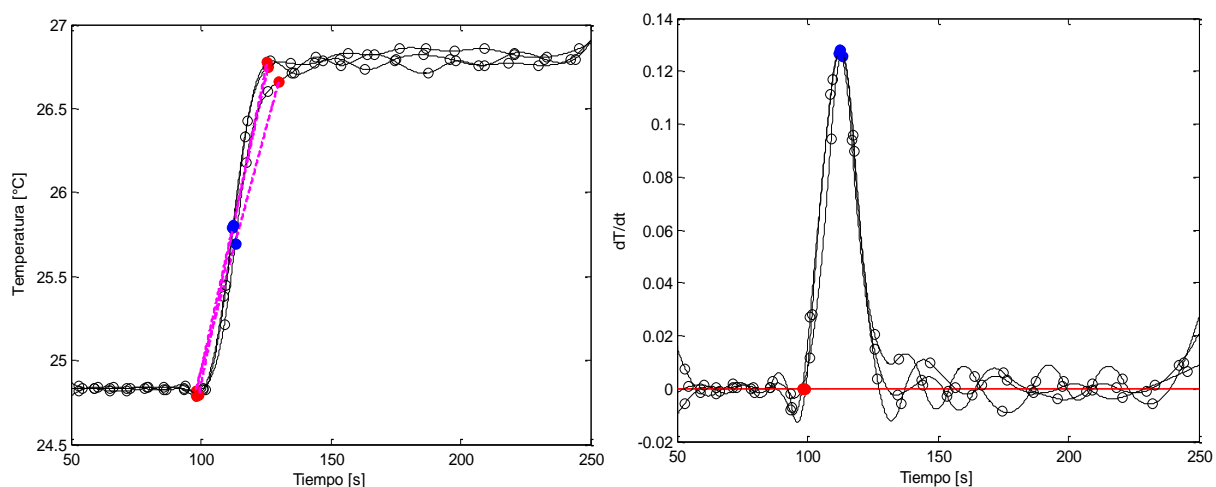


Figura II.2 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso a.3).

Caso a.4.

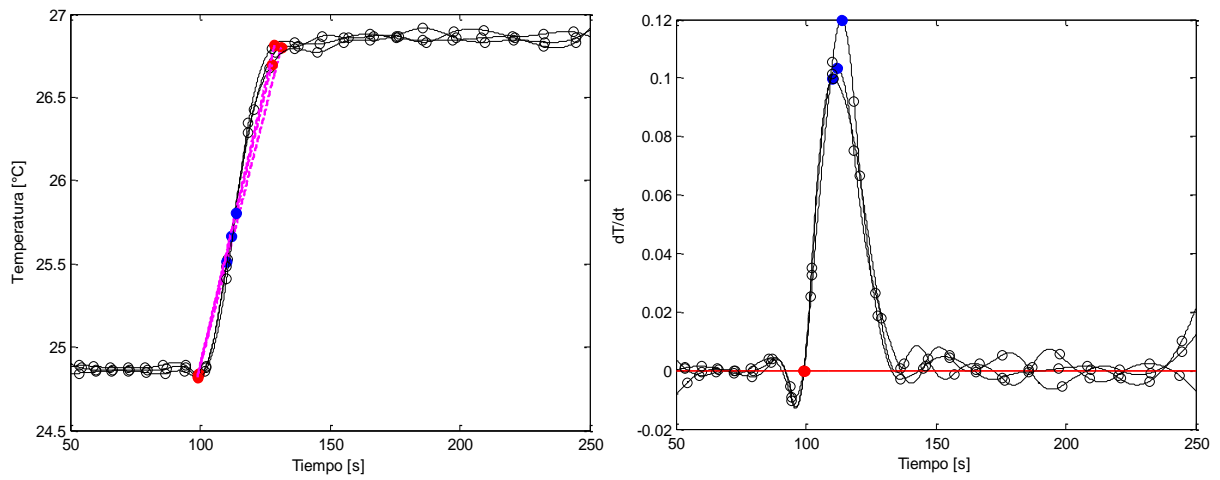


Figura II.3 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso a.4).

Ajuste cinético para el H_2SO_4

Caso b.2.

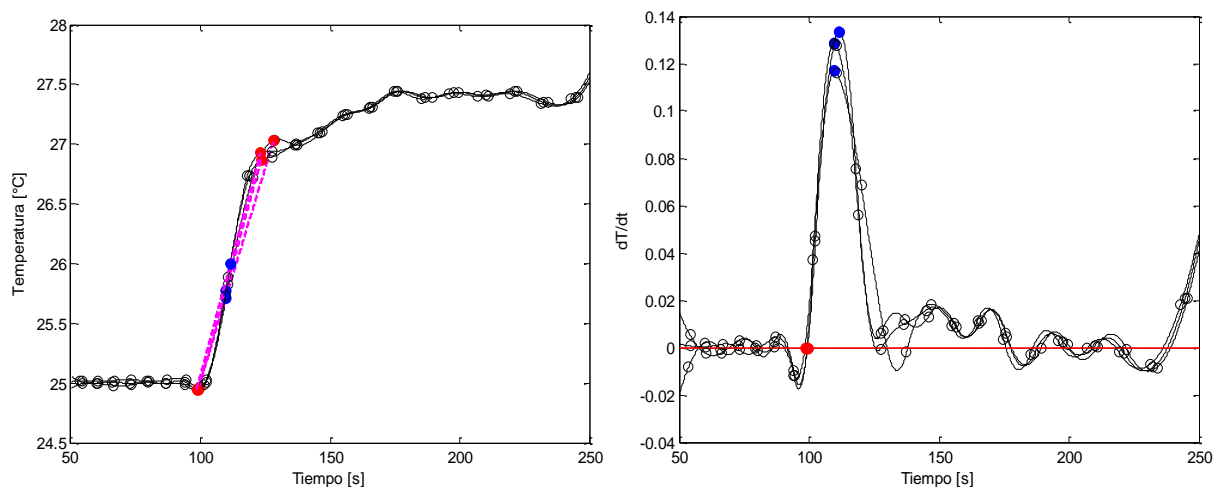


Figura II.4 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso b.2).

Caso b.3.

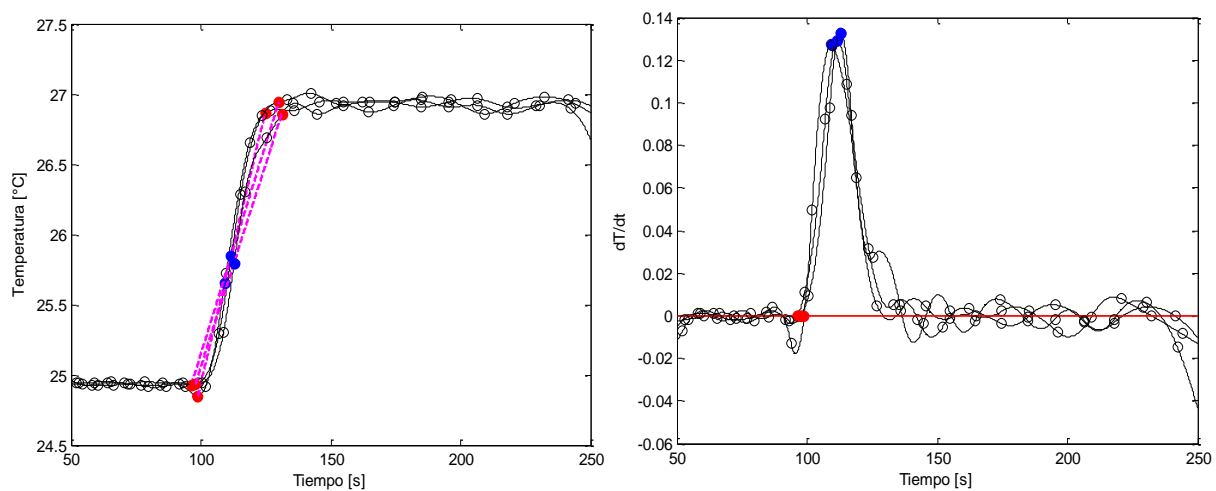


Figura II.5 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso b.3).

Caso b.4.

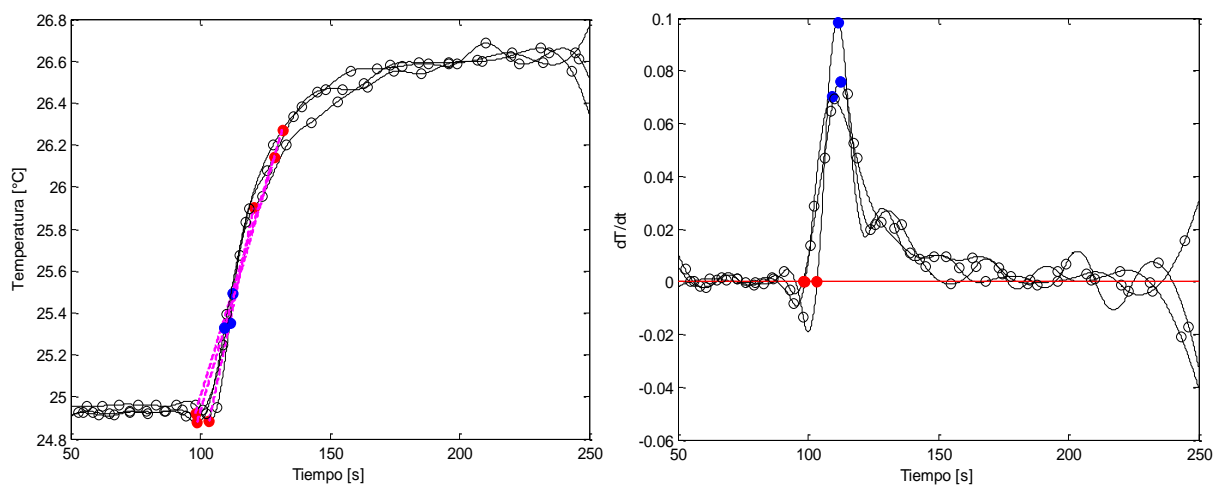


Figura II.6 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso b.4).

Ajuste de la constante cinética

Caso c.2.

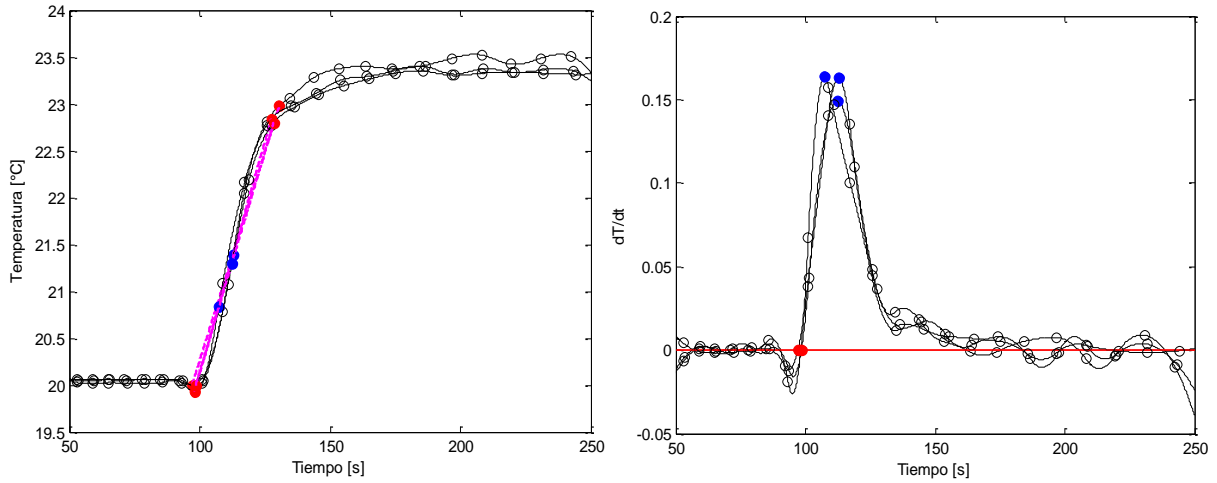


Figura II.7 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso c.2).

Caso c.3.

Tiene los mismos resultados que el caso b.2.

Caso c.4.

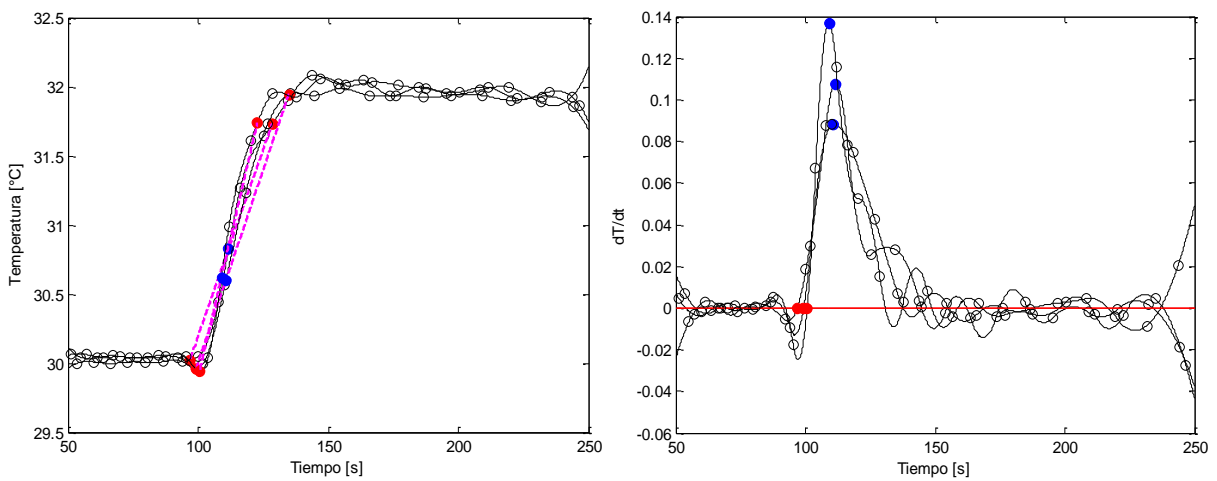


Figura II.8 Temperatura y cambio de temperatura en función del tiempo (interpolación con splines cúbicos), temperatura inicial, temperatura máxima y máximo cambio de temperatura (caso c.4).

6.3 Apéndice III: Distribución normal para la selección de datos

Para este caso en especial la distribución normal o distribución de Gauss nos indica cuál de los resultados de los tres ensayos de laboratorio tiene mayor probabilidad de que se presente (aproximado a la realidad). Esto con la ayuda de los conceptos estadísticos de la media (μ) y la desviación estándar (σ). Miller *et al.* (1993) define la variable normal estandarizada z (ecuación III.1) la cual permite determinar la probabilidad del suceso (función de distribución acumulativa normal estándar disponible en tablas). En general el dato o resultado que obtenga el valor más elevado de la variable normal es el que mayor probabilidad tiene que suceda, se puede decir que un dato es aproximado a la realidad si la probabilidad es igual o superior al 95%.

$$z_i = \frac{\left(\frac{dT}{dt}_i - \mu\right)}{\sigma} \quad (\text{III.1})$$

Donde

$$\mu = \frac{\sum_i^n \frac{dT}{dt}_i}{n}, \quad n = 3$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \left(\frac{dT}{dt}_i - \mu\right)^2}{(n - 1)}}, \quad n = 3$$

Los valores de $\frac{dT}{dt}_i$ corresponden a los datos de velocidad inicial o de velocidad máxima.

6.4 Apéndice IV: Algoritmo de Thomas para la solución de matrices tridiagonales

El método de Thomas consiste en formar una matriz tridiagonal con los coeficientes de las variables y con transformaciones similares a la eliminación gaussiana se encuentra la solución del sistema.

Se tiene un sistema de ecuaciones de la forma

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (\text{IV.1})$$

Donde $A_0 = 0$ y $C_N = 0$

En forma matricial el sistema es escrito como:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ x_{i,N-2} \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ D_{N-2} \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

Transformaciones

Los coeficientes se modifican de la siguiente manera:

$$C'_i = \begin{cases} \frac{C_i}{B_i} & ; i=1 \\ \frac{C_i}{B_i - C'_{i-1} A_i} & ; i=2, 3, \dots, N-1 \end{cases}$$

Y

$$D'_i = \begin{cases} \frac{D_i}{B_i} & ; i=1 \\ \frac{D_i - D'_{i-1}A_i}{B_i - C'_{i-1}A_i} & ; i=2, 3, \dots, N \end{cases}$$

Este es el barrido o transformación hacia adelante.

La solución del sistema es obtenida con la sustitución hacia atrás:

$$\begin{aligned} x_N &= D'_N \\ x_i &= D'_i - C'_i x_{i+1} \quad ; i=N-1, N-2, \dots, 1. \end{aligned}$$

7. Referencias

- Berkeley, E., 1904. On some physical constants of saturated solutions, *Philosophical Transactions of The Royal Society London A*, 203, 189-215.
- Bizard, A. F. M., Symons, D. D. Fleck, N. A., Grimwood, G. C., 2013. Design guidelines for granular particles in a conical centrifugal filter, *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 348-360.
- Brandani, S., Brandani, V., Giacomo, G. D., 1994. Vapor-liquid equilibrium calculation of the system water- hydrogen chloride. *Fluid Phase Equilibria*, 92, 67-74.
- Colin, E., Clarke, W., Glew, D. N., 1985. Evaluation of the Thermodynamic Functions for Aqueous Sodium Chloride from Equilibrium and Calorimetric Measurements below 154°C, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, 2, 489-610.
- Debye, P., Hückel, E., 1923. Theory of electrolytes. 1. Freezing point lowering and related phenomena. *Physik Z.*, 24, 185.
- DIPPR 1984. Tables of Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds, AIChE, New York.
- Doherty, M., Malone, M., 2001. Conceptual Design of Distillation Systems. McGraw-Hill Chemical Engineering Series.
- Doherty, M. F., Perkins, J. D., 1978. On the Dynamics of Distillation Processes-I. The Simple Distillation of Multicomponent Non-Reacting, Homogeneous Liquid Mixtures. *Chemical Engineering Science*, 33, 281-301.
- Domènech X., Jardim W., Litter M., 2001. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. La Plata: Red CYTED VII-G, 14. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/06cap01.pdf> (Acceso el 26 de Noviembre 2013).
- Fogler, H. S., 2005. Elements of chemical reaction engineering, Fourth edition, Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Fontalvo, J., Gómez, M. Á. 2010. Intensificación de Procesos Usando Tecnologías de Membranas. Universidad Nacional de Colombia. Manizales.
- Franks, F., 1973. Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 2, Chapter 7, Plenum, New York.
- Garrett, D. E, 2001. Sodium sulphate: Handbook of deposits, processing and use, First edition.

- Gmehling, J., Onken, U., 1977. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 2a, DECHEMA, Frankfurt.
- Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W., 1982. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 2c, DECHEMA, Frankfurt.
- Huang, J., Li, J., Gmehling, J., 2009. Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, 275(1), 8-20.
- Ibarra, H. N., 2011. Equilibrio de fases para sistemas electrolíticos con mezclas de solventes e iones. Tesis de Maestría en Ciencias, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.
- Iliuta, M. C., Thomsen, K., Rasmussen, P., 2000. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. *Chemical Engineering Science*, 55, 2673-2686.
- Jiménez, A., 2003. Diseño de Procesos en Ingeniería Química, Editorial Reverté, S. A.
- Kakaç, S., Liu, H., 2002. Heat Exchangers Selection, Rating and Thermal Design, Second Edition, CRC Press LLC.
- Kent, J. A., Riegel, E. R., 2007. Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Eleventh Edition, Vol. 1, Springer.
- Koskinen, P., 2000. Decision-making process on field technology for process management, Ph. D. dissertation, University Oulu Faculty of Technology. Disponible en <<http://herkules.oulu.fi/isbn9514257855/isbn9514257855.pdf>>.
- Li, J., Lin, Y., Gmehling, J., 2005. A gE model for single-and mixed-solvent electrolyte systems. 3. Prediction of salt solubilities in aqueous electrolyte systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (5), 1602-1609.
- Li, J., Polka, H.-M., Gmehling, J., 1994. A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems 1. Model and results for strong electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, 94, 89-114.
- Li, M. Y., Wang, L. S. 2010. Generalized LIQUAC Model for the Single- and Mixed- Solvent Strong Electrolyte Systems, *AIChE Journal*, 57 (9) 2535-2546.

- Linnow, K., Zeunert, A., Steiger, M., 2006. Investigation of Sodium Sulfate Phase Transitions in a Porous Material Using Humidity-and Temperature-Controlled X-ray Diffraction, *Analytical Chemistry*, 78, 4683-4689.
- López, J. S., 2011. Producción simultanea de sulfato de potasio y ácido clorhídrico. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriott, P., 2004. Unit Operations of Chemical Engineering, Seventh Edition, McGraw Hill Chemical Engineering Series. ISBN 0072848235.
- Miller, J. N., Miller, J. C., 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Cuarta Edición. Prentice Hall.
- Mohs, A., Gmehling, J., 2013. A revised LIQUAC and LIFAC model (LIQUAC*/LIFAC*) for the prediction of properties of electrolyte containing solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 337, 311-322.
- Mostafa Nowee, S. Abbas, A., Romagnoli, J. 2008. Antisolvent crystallization: Model identification, experimental validation and dynamic simulation. *Chemical Engineering Science*, 63 (22), 5457-5467.
- NIST, 1990. Chemical thermodynamics database. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. En < www.nist.gov/srd/>.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, New York.
- Peters, M., Timmerhaus, K., West, R., 2003. Plant Design and Economics for Chemical Engineers, Fifth Edition, McGraw-Hill.
- Pinho, S., Macedo, E., 1996. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models, *Fluid Phase Equilibria*, 116 209-216.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler R. N., Gomes de Azevedo E., 1999. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Third Edition. Prentice-Hall.
- Rigby, W. J., Cochran, K. D., Holt, T. G., 2002. Process for manufacturing potassium sulfate fertilizer and other metal sulfates, United States Patent, Patent No: US 6,365,122 B1.
- Robert, D. E., Menzies, A. W. C., 1940. The Solubilities of Certain Inorganic Compounds in Ordinary Water and in Deuterium Water, *The Journal of Physical Chemistry*, 44, 2, 207-235.
- Robinson, R. A., Stokes, R. H., 1965. Electrolyte Solutions, Butterworth, London.

- Robinson, R.A., Stokes, R.H., 2002. Electrolyte solutions .Courier Dover Publications.
- Rushton, A., Ward, A. S., Holdich, R. G., 1996. Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, First Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. ISBN 3527286136.
- Sandler, S. I., 2006. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics, Fourth Edition. John Wiley & Sons. Inc.
- Seader, J. D., Henley, E. J., Roper, D. K., 2011. Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations, Third Edition. John Wiley & Sons. Inc.
- Seidell, A., 1919. Solubilities of inorganic and organic compounds. D. Van Nostrand Company, Inc.
- Smith, R., 2005. Chemical Process Design and Integration. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.
- Sundmacher, K., Kienle, A., Seidel, A., 2005. Integrated Chemical Processes, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-30831-8.
- Svarovsky, L., 2000. Solid-Liquid Separation, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford. ISBN 0750645687.
- Tarleton, S., Wakeman, R., 2007. Solid/Liquid Separation: Equipment Selection and Process Design, First Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford. ISBN 1856174212.
- Theodore, W., Richards, Yngve, V., 1918. The solubility of sodium sulfate as a means of determining temperaturas, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1, 164-174.
- Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R., 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering*, 51(14), 3675-3683.
- Thomsen, K., 1997. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation. Department of Chemical Engineering. Technical University of Denmark. Ph.D. Thesis. DK-2800 Lyngby, Dinamarca.
- Thomsen, K., Iliuta, M.C., Rasmussen, P., 2004. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. *Chemical Engineering Science*, 59, 3631 - 3647.
- Thomsen, K., 2009. Electrolyte solutions: thermodynamics, crystallization, separation methods. Technical University of Denmark. En < www.phasediagram.dk/>.

Tóth, J., Kardos-Fodor, A., Halász-Péterfi, S. 2005. The formation of fine particles by salting-out precipitation. *Chemical Engineering and Processing*, 44 (2), 193-200.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online ISBN: 9783527306732, DOI: 10.1002/14356007.

Wibowo, C., Ng, K. M., 2000. Unified approach for synthesizing crystallization-based separation processes, *AIChE Journal*, 46, 7, 1400-1421.

www.che.com, (Índices de costo). Consulta el 04 de mayo de 2014.

www.epa.gov. Consulta el 04 de mayo de 2014.

www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html, (Simulador de costo de equipos en Ingeniería Química). Consulta el 03 de mayo de 2014.

www.scavage.com, (mercadería, Importaciones y Exportaciones a consumo sulfato de sodio en el 2012). Consulta el 04 de diciembre de 2013.

Yaws, C. L., 1999. Chemical Properties Handbook. Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals, McGraw-Hill.